

منتدى اقرء الثقافى
WWW.IQRA.AHIAMONTADA.COM

مفتاح الإبداع

للكيمياء التحليلية

ANALYTICAL CHEMISTRY

عمر جبر حلو



للكتب (كوردى , عربى , فارسى)



یۆدابه‌زاندنی چۆرمها کتیب: سەردانی: (مُنْتَدَى إِقْرَأَ الثَّقَافِي)

لتحميل انواع الكتب راجع: (مُنْتَدَى إِقْرَأَ الثَّقَافِي)

پەڕەي دانلود کتایه‌های مەخ‌تلف مەراجعه: (منتدى اقرا الثقافى)

www.iqra.ahlamontada.com



www.iqra.ahlamontada.com

للكتيب (کوردی ، عربی ، فارسی)

مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية

ANALYTICAL CHEMISTRY

عمر جبر حلوة

الطبعة الأولى

١٤٢٩ هـ - ٢٠٠٨ م



دار كنوز المعرفة العلمية للنشر والتوزيع

اسم الكتاب: مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية

الرقم المتسلسل: ٥٤٣

رقم الإيداع: (٢٠٠٨/٤/١٢١٧)

تأليف: عمر جبر حلوة

الواصفات: /الكيمياء التحليلية/

تم إعداد بيانات الفهرسة والتصنيف الأولية
من قبل دائرة المكتبة الوطنية

حقوق النشر محفوظة للناسر

جميع الحقوق الملكية والفكرية محفوظة لدار كنوز المعرفة
- عمان - الأردن، ويحظر طبع أو تصوير أو ترجمة أو إعادة
تنفيذ الكتاب كاملاً أو مجزأً أو تسجيله على أشرطة
كاسيت أو إدخاله على كمبيوتر أو برمجته على
إسطوانات ضوئية إلا بموافقة الناشر خطياً

دار كنوز المعرفة العامة للنشر والتوزيع



الأردن - عمان - وسط البلد - مجمع الفحيص التجاري

تلفاكس: ٠٠٩٦٢ ٦ ٤٦٥٥٨٧٧ - ص.ب ٧١٢٥٧٧

موبايل: ٠٠٩٦٢ ٧٩ ٥٥٢٥٤٩٤

E-Mail: dar_konoz@yahoo.com

الإهداء

من عميق قلبي أهدي هذا الكتاب إلى كل قطرة دم تراق في
سبيل الله وإلى كل نفس تستشهد في سبيل ربها ونبيها ودينها
وطننا.

إلى الذين باعوا رخيصة في سبيل الله لتبقى كلمة الله هي العليا
وكلمة الذين كفروا هي السفلى.

إلى أخواننا في فلسطين والبراق وأفغانستان والشيشان وإلى كل
نفس مسلمة تزود بنفسها عن كل ما هو غالي ورخيص، إلى كل
مجاهد في سبيل الله في سائر الأرض ومضاربها.

أهديكم كل حرف في هذا كتاب لعل الكلمات تعبر ولو بجزء
بسيط عن ما ميزت الأجساد على فعله.
أقول لهم أن الله معكم وأن النصر قريب وسيعود للإسلام
والمسلمين مجدهم وعزتهم بإذن الله.

أخوكم عمر جبر حلوة



فهرس المحتويات

المحتوى	رقم الصفحة
المقدمة	١٣

الوحدة الأولى

The Nature of analytical Chemistry

الكيمياء التحليلية	١٧
طرق التحليل	١٧
طرق التحليل الكمي	١٨

الوحدة الثانية

الحسابات المستخدمة في الكيمياء التحليلية

Calculations used in analytical chemistry

المول	٢٥
النسبة المئوية للمركبات	٣٠
طبيعة المحلول المائي	٣٦
مكونات المحلول	٣٧
تراكيز الأيونات	٤٤
اقتران الـ P	٥٩

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

٦٣ تحديد صيغة المركب
٧٤ موازنة المعادلات الكيميائية
٧٦ الحسابات الكيميائية
٩٠ الحسابات الكيميائية المتعلقة بمعادلات الترسيب
٩٧ أسئلة عامة على الوحدة

الوحدة الثالثة

الأخطاء في التحليل الكيميائي

Error in Chemical analysis

١٠٩ الوسط الحسابي
١٠٩ الوسيط الحسابي
١١٥ أنواع الأخطاء في البيانات التجريبية
١٢٣ الكشف عن الأخطاء الآلية والشخصية
١٢٣ الكشف عن الأخطاء الطريقة النظامية
١٢٥ أسئلة عامة على الوحدة

الوحدة الرابعة

الأخطاء العشوائية في الكيمياء التحليلية

Random error in chemical analysis

١٣٢ المعالجة الإحصائية للأخطاء العشوائية
١٣٧ مميزات منحني جاوس
١٣٩ الانحراف المعياري التجميعي
١٤٣ الأرقام المعنوية والحسابات المتعلقة بها
١٥٤ الأرقام المعنوية في اللوغريتمات

١٥٦	الانحراف المعياري للنتائج الحسابية.....
١٦٤	فترات الثقة.....
١٧٥	كشف الأخطاء الفادحة.....
١٧٨	أسئلة عامة على الوحدة.....

الوحدة الخامسة

الاتزان الكيميائي

Chemical Equilibria

١٩٤	ثابت الاتزان.....
١٩٩	الماء كمحمض وقاعدة.....
٢٠١	اقتران الـ P.....
٢٠٤	إتزان الذائبية وحاصل ضرب الذائبية.....
٢١٧	حساب PH لمحاليل الأحماض القوية.....
٢١٨	حساب PH لمحاليل الأحماض الضعيفة.....
٢٢٢	حساب PH للقواعد القوية.....
٢٢٣	حساب PH للقواعد الضعيفة.....
٢٢٥	الصفات الحامضية والقاعدية للأملاح.....
٢٢٩	محاليل الحموض والقواعد التي تحتوي أيون مشترك.....
٢٣٠	المحلول المنظم.....
٢٣٦	أسئلة عامة على الوحدة.....

الوحدة السادسة

تأثير المحاليل الكهربية على الاتزان الكيميائي

Effect electrolytes on Chemical equilibria

٢٤٥ تأثير القوى الأيونية
٢٥٠ معامـل الفاعلية
٢٥٤ The Debye-Huckel eq.
٢٥٥ حسابات الإـتـزان باستخدام معامـل الفاعلية
٢٦٠ أسئلة عامة على الوحدة

الوحدة السابعة

حل مشاكل الاتزان للأنظمة المعقدة

Solving equilibrium problem for complex systems

٢٦٨ معادلات موازنة الكتلة
٢٧١ معادلة موازنة الشحنة
٢٧٤ مراحل حل المشاكل التي تتضمن عدة اتزانـات
٢٨٨ فصل الأيونات عن طريق التحكم بتركيز العامل المرسب
٢٩١ الفصل بأيون الكبريتيد
٢٩٥ أسئلة عامة على الوحدة

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

الوحدة الثامنة

الطرق التقليدية في التحليل

Classical methods of anayltes

طرق التحليل الوزني	٣٠٧
الترسيب الوزني	٣٠٧
ميكانيكية تكوين الراسب	٣١٣
ترسيب المعقدات	٣١٤
عملية الحسابات لنتائج بيانات التحليل الوزني	٣٢١
أسئلة عامة على الوحدة	٣٢٧

الوحدة التاسعة

طرق المعايرة Titimetric Methods

المعايرة	٣٣٩
مصطلحات هامة	٣٤٠
حسابات المعايرة الحجمية	٣٤٥
أنواع منحنيات المعايرة	٣٥٤
معايرة الترسيب	٣٥٦
العوامل المؤثرة على معايرة الترسيب	٣٦٢
الكواشف المستخدمة في المعايرة	٣٦٣
معايرة الأحماض القوية والقواعد القوية	٣٧١
معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية	٣٧٥
معايرة قاعدة ضعيفة مع حمض قوي	٣٨٠
أسئلة عامة على الوحدة	٣٨٥

المقدمة

أعزائي الطلاب بعد طول انتظار وإلحاحكم عزمت النية على إعداد كتاب
مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية والذي أسأل الله أن يجعل فيه الفائدة
والخير والنجاح لي ولكم ان شاء الله.

حاولت بكل ما لدي من قوة أن أبسط القوانين والتحويلات وأن أصل إلى
القانون النهائي الذي يأتي في الامتحانات.

وأسئله الله التوفيق لي ولكم

للنواصل مع المؤلف
0795306216

الأستاذ عمر جبر حلوة.

الوحدة الأولى Chapter One

طبيعة الكيمياء التحليلية The Nature Analytical Chemistry

الكيمياء التحليلية (Analytical Chemistry):

هي علم قياس يتكون من مجموعة من الأفكار والطرق الفعالة المفيدة في جميع مجالات العلوم والطب.

A measurement science consisting of a set of powerful ideas and methods that are useful in all fields of science and medicine.

وتنقسم الطرق التحليلية إلى نوعين رئيسيين وهما:

١. طرق التحليل النوعي (Qualitative analysis)

وتقوم هذه الطرق على التعرف وتحديد نوع العناصر والمركبات في العينة.

Identify of the elements and compounds in a sample.

٢. طرق التحليل الكمي (Quantitative analysis)

وتقوم هذه الطرق على تحديد كمية كل مادة داخل العينة.

Indicates the amount of each substance in a sample.

ونطلق على العينة المراد تحليلها اسم (analyte) وهي مكونات العينة التي يجب تحديدها.

The components of a sample that are to be determined.

❖ وسيكون تركيزنا في هذه المادة على طرق التحليل الكمي، وأبرز أنواعها:

١. طرق التحليل الوزني (Gravimetric methods)

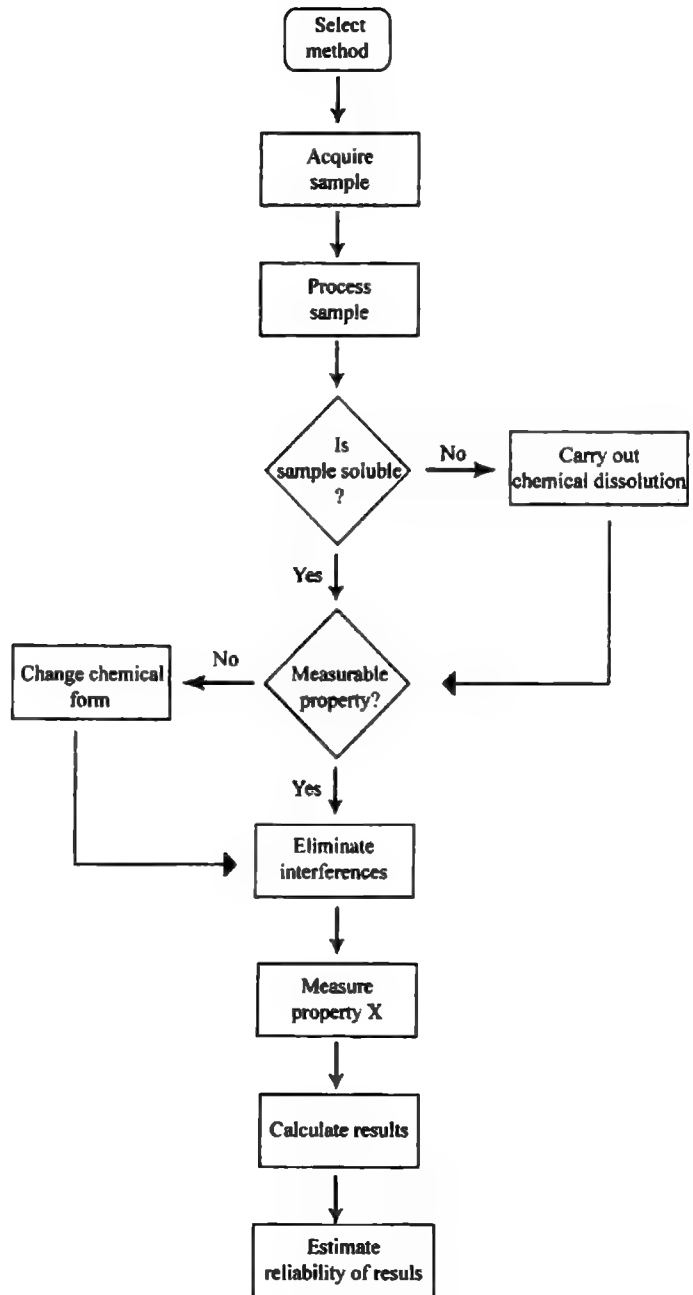
٢. الطرق الحجمية (Volumetric methods)

٣. طرق التحليل الكهربائي (Electro analytical methods)

٤. طرق التحليل الطيفية (Spectroscopic methods)

وأيضاً سيكون أكثر ما نركز عليه هي الطريقتين الأولى والثانية.

وتتضمن عملية التحليل النوعي على عدة خطوات متسلسلة لضمان دقة العمل وهي كالتالي:



سوف أقوم بذكر بعض المصطلحات الهامة على هذا الرسم.

١. العينات المتكررة (Replicate Samples)

هي أجزاء من المادة تكون بنفس الحجم تقريباً ويتم إجراء نفس عملية التحليل لها في نفس الوقت.

Are portions of a material of approximately the same size that are carried through an analytical procedure at the same time and in the same way.

٢. المواد الدخيلة (Interference or Interferent)

هي جزيئات تسبب الخطأ بزيادة أو تقليل كمية المادة المراد قياسها

A species that cause an error in an analysis by enhancing or attenuating the quantity being measured.

٣. طرق أو تفاعلات محددة (Specific techniques or reactions)

هي الطرق أو التفاعلات للكشف عن مادة واحدة فقط "من حيث تحديد نوعها أو كميتها"

Techniques or reactions that work for only one analyte.

٤. طرق أو تفاعلات إختيارية (Selective techniques or reactions)

هي الطرق أو التفاعلات للكشف عن عدد محدود من المواد "من حيث تحديد نوعها أو كميتها"

Techniques or reactions that apply for only a few analytes.

٥. محتوى العينة (Sample matrix)

هي كل مكونات العينة التي تحتوي المادة المراد تحليلها

All of the components in the sample containing an analyte.

للنواصل مع المؤلف

0795306216

الوحدة الثانية

Chapter Two

الحسابات المستخدمة في الكيمياء التحليلية

Calculations used in
analytical chemistry

مفتاح الإبداع للعلوماء التحليلية

سوف نقوم بدراسة الوحدات العالمية للقياس SI system "International System" في هذا المساق وهي

The Fundamental SI Units		
Physical Quantity	Name of Unit	Abbreviation
Mass	kilogram	kg
Length	meter	m
Time	second	s
Temperature	Kelvin	K
Electric current	ampere	A
Amount of substance	mole	mol
Luminous intensity	candela	cd

المول (The mole)

المول = هو عدد أفوجادرو (6.023×10^{23}) من أي شيء.

Example:

١ مول من البشر = 6.023×10^{23} إنسان

١ مول من الدنانير = 6.023×10^{23} دينار

١ مول من الذرات = 6.023×10^{23} ذرة

طبعاً عدد أفوجادرو عدد هائل جداً لذلك نستخدمه مع الذرات لتبسيط التعامل معها.

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

١ مول من الذرات = 6.023×10^{23} ذرة

١ مول من الذرات = العدد الكتلي (g)

من الجدول الدوري → Atomic mass

$$(١) \text{ عدد المولات} = \frac{\text{عدد الذرات أو الجزيئات}}{\text{عدد أفوجادرو}}$$

$$\text{No. of moles} = \frac{\text{No. of atoms or molecules}}{\text{Avogadro's No.}}$$

$$n = \frac{\text{No.}}{N} \dots\dots\dots (1)$$

$$(٢) \text{ عدد المولات} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{العدد الكتلي أو الكتلة الذرية}}$$

$$\text{No. of moles} = \frac{\text{mass}}{\text{Atomic mass}}$$

$$n = \frac{m}{Mw} \dots\dots\dots (2)$$

⇐ من الكتلة ⇔ عدد المولات ⇔ عدد الذرات أو الجزيئات

Example:

Compute the mass in grams of a sample of carbon containing 68 atoms?

احسب الكتلة (بوحدة الغرام) لعينة كربون تحتوي ٦٨ ذرة كربون؟

Solution:

Mw للكربون = ١٢ "من الجدول الدوري"

من عدد الذرات نحسب عدد المولات ومن عدد المولات نحسب الكتلة.

$$a) \quad n = \frac{\text{no.}}{N}$$

$$n = \frac{68}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$n = 1.13 \times 10^{-22} \text{ mol.}$$

يعطى بالامتحان في
أول صفحة

$$b) \quad n = \frac{m}{Mw}$$

$$1.13 \times 10^{-22} = \frac{m}{12}$$

$$\Rightarrow m = 1.35 \times 10^{-21} \text{ g.}$$

Example:

Compute the no. of atoms in a 10.0 g sample of aluminum?

احسب عدد الذرات في عينة من الألمونيوم وزنها 10.0 g؟

Solution:

الكتلة ← عدد المولات ← عدد الذرات

Mw للألمنيوم = 26,98

$$a) n = \frac{m}{Mw}$$

$$n = \frac{10.0}{26.98} = 0.371 \text{ mol}$$

$$b) n = \frac{\text{no.}}{N}$$

$$0.371 = \frac{\text{no.}}{6.023 \times 10^{23}}$$

$$\Rightarrow \text{no.} = 2.23 \times 10^{23} \text{ atoms}$$

مل مول (mmole) The Millimol

$$1 \text{ mol} = 10^3 \text{ mmol}$$

كما مر معنا سابقاً في مادة كيمياء 101 فإن وحدة الـ (milli) تستخدم للتعبير عن (1/1000) من المادة لتسهيل التعامل مع الأرقام الصغيرة للمولات.

Example:

How many moles and millimoles of benzoic acid ($M=122.1 \text{ g/mol}$) are contained in 2.00 g of the pure acid?

كم عدد مولات و مل مولات حمض البنزويك " $M_w=122.1 \text{ g/mol}$ " الموجود في (2 g) من هذا الحمض النقي؟

Solution:

كلمة نقي (Pure) تدل على أن الوزن المعطى في هذا السؤال (2 g) يتكون من حمض البنزويك فقط.

$$m = 2 \text{ g}$$

$$M_w = 122.1 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow n = \frac{m}{M_w}$$

$$n = \frac{2}{122.1} = 0.0164 \text{ mol}$$

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

ولتحويله إلى mmol

$$0.0164 \text{ mol} \times \frac{10^3 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 16.4 \text{ mmol}$$

هذه الطريقة مرّت معنا بالتفصيل في كتاب مفتاح الإبداع لكيمياء 101
الوحدة الأولى

النسبة المئوية للمركبات

Percent Composition of Compounds

$$\text{النسبة المئوية للعنصر} = \frac{\text{عدد ذرات العنصر} \times \text{الكتلة المولية له}}{\text{الكتلة المولية للمركب}} \times 100\%$$

Example:



$$\Rightarrow \% \text{C} = \frac{6 \times 12}{6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16} \times 100\% = 40\%$$

$$\Rightarrow \% \text{H} = \frac{12 \times 1}{180} \times 100\% = 6.66\%$$

$$\Rightarrow \% \text{O} = \frac{6 \times 16}{180} \times 100\% = 53.33\%$$

المجموع = 100%

- إذا لم يكن مجموع النسب المئوية للعناصر المكونة للمركب تساوي ١٠٠%، فهذا يدل على وجود خطأ بالحل.

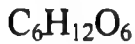
Example:

Calculate the mass percent of oxygen in glucose



- a) 6.67% **b) 53.3%** c) 8.88% d) 27.1% e) 40.0%

Solution:



⇒ mass percent of O

$$= \frac{6 \times \text{atomic mass of O}}{\text{molar mass of C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times 100\%$$

$$= \frac{6 \times 16}{6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16} \times 100\%$$

$$= 53.33\%$$

Example:

Calculate the mass percent of oxygen in Na_3PO_4
(M.m = 164 g/mol)

- a) 38.1 b) 52.6 c) 45.1 **d) 39.0** e) 32.4

Solution:

$$\begin{aligned}\text{mass percent of O} &= \frac{4 \times 16}{164} \times 100\% \\ &= 39\%\end{aligned}$$

Example:

Calculate the mass percent of oxygen in nitrobenzene,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

(At.wts. C = 12.0, H = 1.00, N = 14.0, O = 16.0)

- a) 26.0%** b) 32.1% c) 11.4%
d) 4.07% e) 58.5%

Solution:

$$\begin{aligned}\% \text{O} &= \frac{2 \times 16}{(6 \times 12 + 5 \times 1 + 1 \times 14 + 2 \times 16)} \times 100\% \\ &= \frac{32}{123} \times 100\% = 26\%\end{aligned}$$

- نستطيع إيجاد كتلة أي عنصر بالمركب إذا توفرت لدينا كتلة ذلك المركب والصيغة الكيميائية له.

$$\text{كتلة العنصر} = \text{النسبة المئوية للعنصر} \times \text{كتلة المركب}$$

Example:

Calculate mass of carbon in 0.176 g of $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$?

احسب كتلة الكربون الموجودة في 0.176 g من $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ؟

Solution:

$$\% \text{C} = \frac{2 \times 12}{2 \times 12 + 6 \times 1 + 2 \times 16} \times 100\% = 38.7\%$$

$$\Rightarrow m_c = \frac{38.7}{100} \times 0.176 = 0.008 \text{ g}$$

Example:

What mass of chromium (Mr 52.00) is required to prepare 100.0g of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Mr 294.0)?

- a) 35.37 b) 70.70 c) 106.1 d) 53.03 e) 17.68

Solution:

Mass percent of Cr in $K_2Cr_2O_7$

$$= \frac{2 \times 52}{294} \times 100\% = 35.37\%$$

$$\text{Mass of Cr in 100g of } K_2Cr_2O_7 = \frac{35.37}{100} \times 100 = 35.37 \text{ g}$$

Example:

How many grams of Na^+ (22.99 g/mol) are contained in 25.0 g of Na_2SO_4 (142.0 g/mol)?

كم غرام من Na^+ ($Mw=22.99 \text{ g/mol}$) موجود في (25.0 g) من Na_2SO_4 ($Mw=142.0 \text{ g/mol}$) ؟

Solution:

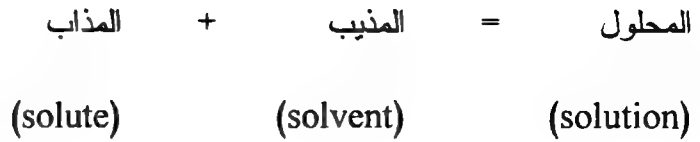
بما أن السؤال طلب منا حساب وزن عنصر داخل مركب، فيجب علينا حساب نسبة هذه العنصر في المركب.

$$\%Na^+ = \frac{2 \times Mw_{Na}}{Mw_{Na_2SO_4}} \times 100\%$$

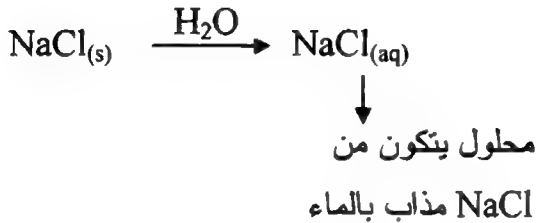
$$\%Na^+ = \frac{2 \times 22.99}{142} \times 100\% = 32.38\%$$

$$\Rightarrow mNa^+ = \%Na^+ \times m_{Na_2SO_4}$$

$$mNa^+ = \frac{32.38}{100} \times 25 = 8.1 \text{ g}$$



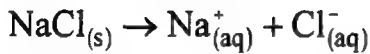
Example:



التميو (Hydration):

هي عملية الإذابة بواسطة الماء كمذيب (Solvent).

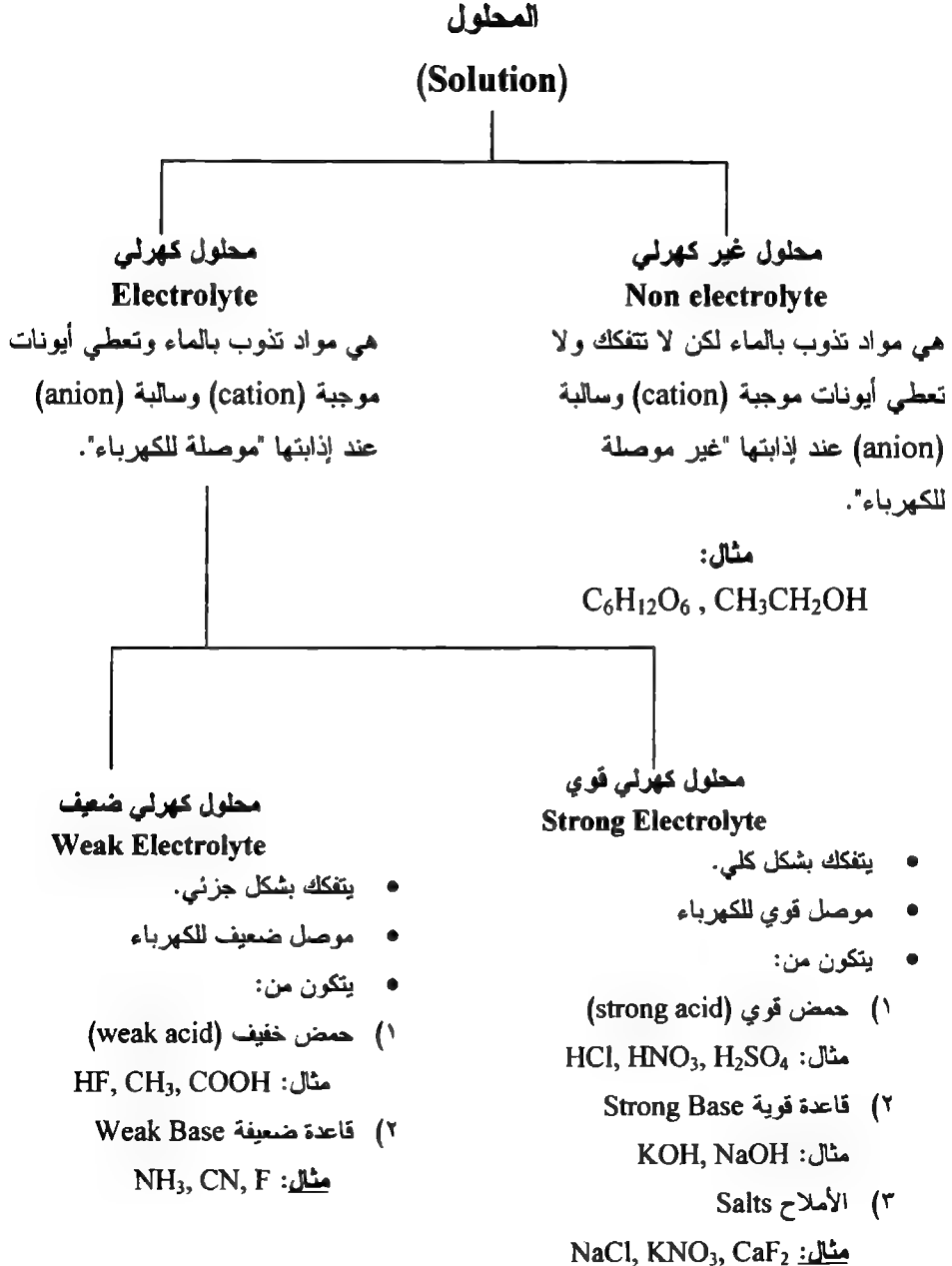
معظم المواد الأيونية تنوب بالماء.



للواصل مع المؤلف
0795306216

The Nature of Aqueous Solution

طبيعة المحلول المائي:



مكونات المحلول

Composition of Solution

المولارية (Molarity) (M):

$$\text{Molarity} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول (لتر)}} = \text{المولارية}$$

$$\text{Molarity} = \frac{\text{moles of solute}}{\text{volume of solution (L)}}$$

$$M = \frac{n}{v}$$

وحدة المولارية = mol/L أو M

وكما نتذكر سابقاً.

$$n = \frac{m}{M_w}$$

$$M \rightleftharpoons n \rightleftharpoons m \quad \Leftarrow \text{من}$$

Example:

Calculate the molarity of a solution prepared by dissolving 11.5 g of solid NaOH in enough water to make 1.5 L of solution?

احسب المولارية لمحلول حضر بإذابة 11.5 g من مادة NaOH الصلبة في كمية كافية من الماء لعمل محلول حجمه 1.5 L؟

Solution:

$$m = 11.5 \text{ g}$$

$$L = 1.5 \text{ L}$$

من الجدول الدوري $M_w = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g/mol}$

$$n = \frac{m}{M_w} = \frac{11.5}{40} = 0.288 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{v} = \frac{0.288}{1.5} = 0.192 \text{ M}$$

Example:

Calculate the Molarity of a solution prepared by dissolving 1.56 g of gaseous HCl enough water to make 26.8 ml of solution?

احسب المولارية لمحلول حضر بإذابة 1.56 g من غاز HCl في كمية كافية من الماء لعمل محلول حجمه 26.8 ml؟

Solution:

$$m = 1.56 \text{ g} \quad v = 26.8 \text{ ml} = \frac{26.8}{1000} \text{ L} =$$

$$0.02681 \text{ L}$$

من الجدول الدوري $M_w = 1 + 35.45 = 36.45 \text{ g/mol}$

$$n = \frac{m}{M_w} = \frac{1.56}{36.45} = 0.0428 \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{v} = \frac{0.0428}{0.0286} = 1.6 \text{ M}$$

Example:

Typical blood serum is about 0.14 M NaCl, what volume of blood contains 1.0 mg NaCl?

Solution:

$$M = 0.14 \text{ M} \qquad m = 1.0$$

$$\text{mg} \times \frac{1}{10^{-3}} \frac{\text{g}}{\text{mg}} = 1 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$M_w = 23 + 35.45 = 58.45 \text{ g/mol}$$

من الجدول الدوري $\Rightarrow n = \frac{m}{M_w} = \frac{1 \times 10^{-3}}{58.45} = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol}$

$$M = \frac{n}{v} \Rightarrow 0.14 = \frac{1.7 \times 10^{-5}}{v}$$

$$\Rightarrow v = 1.2 \times 10^{-4} \text{ L}$$

Example:

A 8.40 g sample of HF (M.m = 20.0 g/mol) is dissolved in water in give $2.0 \times 10^2 \text{ mL}$ of solution. The concentration of the solution is:

a) 5.9

b) 2.1

c) 8.3

d) 3.7

e) 7.4

Solution:

$$n = \frac{m}{M_m} = \frac{8.4}{20} = 0.42$$

$$M = \frac{n}{v}$$

Molarity

$$V = 2.0 \times 10^2 \text{ mL}$$

$$= 0.2 \text{ L}$$

$$\Rightarrow M = \frac{0.42}{0.2} = 2.1 \text{ M}$$

Example:

The mass of NaCl ($M_m = 58.5 \text{ g/mol}$) contained in 350 mL of a 0.250 M solution of sodium chloride is:

a) 5.12 g

b) 12.7

c) 6.93 g

d) 18.8

e) 9.10 g

Solutions:

$$n = M \times v$$

$$v = 350 \text{ mL} = 0.35 \text{ L}$$

$$\Rightarrow n = 0.25 \times 0.35 = 0.0875 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m = n \times M_m$$

$$= 0.0875 \times 58.5 = 5.12 \text{ g}$$

Example:

A sample of 21.4 g of CaCl_2 (M.m = 111.0 g/mol) is dissolved in 450.0 mL of aqueous solution. Calculate the molarity of CaCl_2 in solution:

a) 0.124

b) 0.778

c) 0.428

d) 2.46

e)

70.4

Solution:

$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{m}{M_w} = \frac{21.4}{111} = 0.193 \text{ mol}$$

$$V = 450 \text{ ml} = 0.45 \text{ L}$$

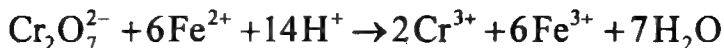
$$M = \frac{n}{V}$$

$$M = \frac{0.193}{0.45} = 0.428 \text{ M}$$

Example

A sample of iron ore weighing 0.2792 g was dissolved in diluted acid solution and all the Fe(II) was converted to Fe(III) ions. The solution required 23.30 mL of 0.0194 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ for titration. Calculate the percent by mass of iron (M_r 55.85) in the ore. “المادة الخام”

The equation for the reaction is



a) 19.44%

b) 54.25%

c) 39.95%

d) 26.15%

e) 70.61%

Solution

$$V = 23.3 \text{ ml} = 0.0233 \text{ L}$$

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M \times V$$

$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.0194 \times 0.0233 = 4.52 \times 10^{-4}$$

$$1 \text{ mol of K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 6 \text{ mol of Fe}^{+2} \text{ mol}$$

$$4.52 \times 10^{-4} \text{ mol of K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow X \text{ mol of Fe}^{+2} \text{ mol}$$

$$\text{Moles of Fe}^{+2} = 6 \times 4.52 \times 10^{-4} = 2.71 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Fe}^{+2}} = n \times \text{Mw} = 2.71 \times 10^{-3} \times 55.85$$

$$= 0.151 \text{ g}$$

$$\% \text{Fe} = \frac{\text{mass of Fe}}{\text{mass of ore}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.151}{0.2792} \times 100\% = 54.25\%$$

Example:

Calculate the mass (g) of KNO_3 (molar mass = 101.1 g/mol) which is needed to prepare 250. ml of 2.00 M KNO_3 solution.

- a) 202 b) 75.8 c) 303 d) 125 **e) 50.6**

Solution:

$$V = 250 \text{ ml} = 0.25\text{L}$$

$$N = M \times V$$

$$N = 2 \times 0.25 = 0.5 \text{ mol}$$

$$M = n \times M_w$$

$$= 0.5 \times 101.1 = 50.55\text{g}$$

Example

How much solid $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ must be weighed out to make 1 L of 0.2 M solution?

ما هي كمية المادة الصلبة من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ اللازمة لعمل محلول حجمه 1 لتر تركيزه 0.2 M ؟

Solution

$$n = M \times V = 0.2 \times 1 = 0.2 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m = n \times M_w = 0.2 \times (294.19) = 58.8 \text{ g}$$

Example

A 8.40 g sample of HF (M.m = 20.0 g/mol) is dissolved in water in give 2.0×10^2 mL of solution. The concentration of the solution is:

a) 5.9

b) 2.1

c) 8.3

d) 3.7

e) 7.4

Solution:

$$n = \frac{m}{Mm} = \frac{8.4}{20} = 0.42$$

$$M = \frac{n}{v}$$

Molarity

$$V = 2.0 \times 10^2 \text{ mL}$$

$$= 0.2 \text{ L}$$

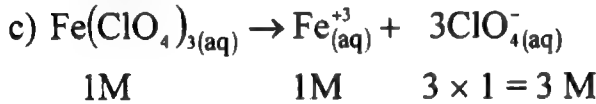
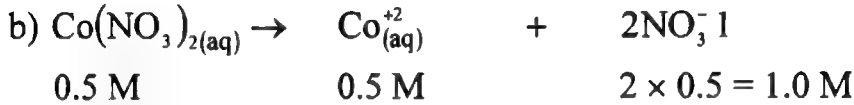
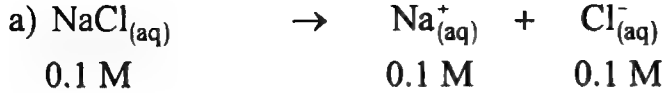
$$\Rightarrow M = \frac{0.42}{0.2} = 2.1 \text{ M}$$

Concentration of ions

تراكيز الأيونات:

نستطيع حساب تراكيز الأيونات الناتجة من تفكك مادة صلبة من تركيز نفس هذه المادة.

Example:



❖ عزيزي الطالب:

عليك التمييز بين مصطلحين هامين وهما:

١. التركيز المولاري التحليلي

(Analytical Molar Concentration) (C_A)

هو التركيز المولاري (Molarity) للمذاب وذلك من خلال حساب عدد مولاته (n) من كتلته (m) والكتلة المولية (Mw) وقسمة عدد المولات على الحجم باللتر (V) حسب القانون التالي:

$$M = \frac{n}{V}$$

وهو ما مرّ معنا سابقاً بغض النظر عن ما قد يحصل للمذاب (Solute) من تفكك (Dissociation) أو تجمع (Association) داخل المحلول.

The total number of moles of a solute regardless of its chemical state in 1L of solution.

٢. مولارية الإيزان [A] (Equilibrium Molarity)

تمثل التركيز الفعلي (الحقيقي) لمادة معينة عند حدوث الإيزان داخل المحلول.

The molar concentration of a particular species in a solution.

Example:

Calculate the analytical and equilibrium molar concentration of the solute species in an aqueous solution that contains 285 mg of trichloroacetic acid, Cl_3CCOOH (163.4 g/mol), in 10.0 mL (the acid is 73% ionized in water?)

احسب التركيز المولاري التحليلي ومولارية الإيزان لمذاب في محلول مائي يحتوي على (285 mg) من حمض (CH_3COOH) $M_w=163.4 \text{ g/mol}$ " في 10.0 ml هذا الحمض يتفكك (يتأين) بنسبة 73% في الماء "

Solution:

سوف نرمز للحمض المعطى بالسؤال بالرمز (HA)

(C_{HA}) (analytical molar con.) التركيز المولاري التحليلي (١)

$$m = 285 \text{ mg} = 0.285 \text{ g.}$$

$$M_w = 163.4 \text{ g/mol}$$

$$V = 10 \text{ ml} = 0.01 \text{ L}$$

$$\Rightarrow n = \frac{m}{M_w} = \frac{0.285}{163.4} = 1.74 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M = \frac{n}{V}$$

$$M = \frac{1.74 \times 10^{-3}}{0.01} = 0.174 \text{ M}$$

٢) مولارية الإتزان (Equilibrium Molarity)

كما نتذكر فإن الحمض الضعيف يتفكك حسب المعادلة التالية:



وبما أن ما تفكك من هذا الحمض هو 73% فإن ما تبقى منه هو (100% - 73% = 27%)

الحمض
↓
 $\Rightarrow [HA] = \frac{27}{100} \times C_{HA}$

$$[HA] = \frac{27}{100} \times 0.174 = 0.047 \text{ M}$$

والأيونات الناتجة من التفكك "H⁺, A⁻" فكل منهما يملك التركيز التالي:

$$[H^+] = [A^-] = \frac{73}{100} \times 0.174 = 0.127 \text{ M}$$

Example:

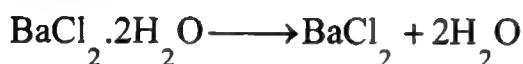
Describe the preparation of 2.00 L of 0.108 M BaCl₂ from BaCl₂·2H₂O (244.3 g/mol)

صف طريقة تحضير محلول بحجم (2 L) وتركيز (0.108 m) من مركب BaCl₂ والناتج من مركب BaCl₂·2H₂O (Mw=244.3 g/mol)؟

Solution:

$$n_{\text{BaCl}_2} = M \times v$$

$$n_{\text{BaCl}_2} = 0.108 \times 2 = 0.216 \text{ mol}$$



ومن خلال هذه المعادلة فإن

$$n_{\text{BaCl}_2} = n_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.216 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = n \times M_w$$

$$= 0.216 \times 244.3 = 52.77\text{g}$$

Example:

Describe the preparation of 500 mL of 0.0740 M Cl^- solution from solid $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (244.3 g/mol)

صف تحضير محلول بحجم (500 ml) وتركيز (0.0740 M) لأيون (Cl^-)

من مركب $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "Mw=244.3 g/mol"

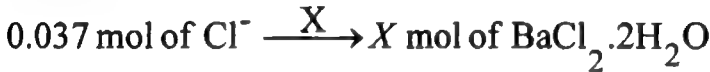
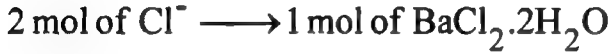
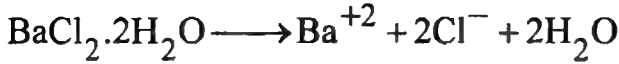
Solution:

$$v = 500 \text{ ml} = 0.5 \text{ L} \text{ (بالقسمة على } 10^3 \text{)}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Cl}^-} = M \times v$$

$$n_{\text{Cl}^-} = 0.074 \times 0.5 = 0.037 \text{ mol}$$

مصدر (Cl⁻) الوحيد هو (BaCl₂.2H₂O) كما هو مذكور بالسؤال حسب المعادلة التالية:



$$\Rightarrow n_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.0185 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow n_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} &= n \times \text{Mw} \\ &= 0.0185 \times 244.3 = 4.52 \text{ g} \end{aligned}$$

Solution Composition

تركيب المحلول

Solution = Solute + Solvent
المحلول مذاب مذيب

توجد عدة طرق للتعبير عن التراكيز (concentrations) داخل المحاليل وهي كالتالي.

1) mass percent = $\frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of solution}} \times 100\%$

وزن المذاب

وزن المحلول

وتذكر بأن

$$\text{Mass of solution} = \text{mass of solute} + \text{mass of solvent}$$

(وزن المحلول) (وزن المذاب) (وزن المذيب)

2) mole fraction of A = $\frac{\text{moles of A}}{\text{total no. of moles}}$

النسبة المولية لـ A

عدد مولات A

عدد المولات الكلية

$$X_A = \frac{n_A}{n_{\text{Total}}}$$

X_A = unit less بدون وحدات

3. Molarity = $\frac{\text{moles of solute}}{\text{volume of solution (L)}}$

$$M = \frac{n}{V}$$

Unit of Molarity = mol/L
(وحدة المولارية)

or

M

تعني مولار molar

4. Molality = $\frac{\text{moles of solute}}{\text{mass of solvent (kg)}}$

المولالية

Unit of molality = mol/Kg

or

m

تعني مولال molal

$$5. \text{ Normality} = f \times M \quad (\text{unit} = N)$$

(تُعني نورمال Normal)

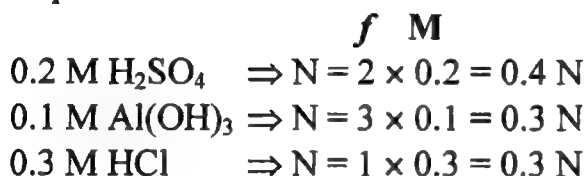
$M = \text{Molarity (mol / L)}$

$f = \text{no. of equivalent (1 , 2 , 3 , ...)}$

ونستطيع تحديده من خلال نوع المركب أو التفاعل.

(١) في الحموض والقواعد يكون (f) مساوياً لعدد (H^+ أو OH^-)

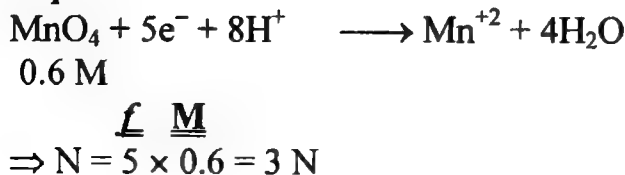
Example:



(٢) في حال تفاعلات التأكسد والاختزال " Oxidation – Reduction Reaction".

يكون (f) مساوياً لعدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة.

Example:



Example:

A solution is prepared by mixing 1.00 g ethanol (C_2H_5OH) with 100.0 g water to give a final volume of 101 ml. Calculate the molarity, mass percent mole fraction and molality of ethanol on this solution.

محلول حضر بخلط (1g) من الإيثانول (C_2H_5OH) مع 100.0 g من الماء ليعطي محلول بحجم نهائي يساوي 101 ml، احسب المولارية والنسبة الكتلية والنسبة المولية والمولالية للإيثانول في هذا المحلول.

Solution:

$$m_{C_2H_5OH} = 1.00 \text{ g}$$

$$Mw_{C_2H_5OH} = 46.07 \text{ g/mol}$$

من الجدول الدوري

$$m_{H_2O} = 100.0 \text{ g}$$

$$Mw_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$V_{\text{solution}} = 101 \text{ ml} = 0.101 \text{ L}$$

$$1) M = \frac{n_{C_2H_5OH}}{V}$$

$$n = \frac{m}{M_w} = \frac{1}{46.07} = 2.17 \times 10^{-2} \text{ mole}$$

$$\Rightarrow M = \frac{2.17 \times 10^{-2}}{0.101} = 0.215 \text{ M}$$

$$2) \text{ mass percent} = \frac{m_{C_2H_5OH}}{m_{C_2H_5OH} + m_{H_2O}} \times 100\%$$

$$= \frac{1}{1 + 100} \times 100\% = 0.99\%$$

$$3) \text{ mole fraction} = X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M_w} = \frac{100}{18} = 5.56 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow X = \frac{2.17 \times 10^{-2}}{(2.17 \times 10^{-2}) + 5.56} = 3.89 \times 10^{-3}$$

$$4) \text{ molality} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{\text{mass of solvent (kg)}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ g} = 0.1 \text{ kg}$$

$$m = \frac{2.17 \times 10^{-2}}{0.1} = 0.217 \text{ m}$$

* أكثر الأسئلة على هذا الموضوع هي عملية التحويل من نوع وحدات للأخر .

وفي عملية التحويل يجب تبسيط معطيات السؤال بالطريقة التالية:

$\frac{0.21 \text{ mol of NaCl}}{1 \text{ L (solution)}}$	← تعني	0.21 M of NaCl
$\frac{35 \text{ g of HCl}}{100 \text{ g solution}}$	← تعني	35% HCl in water
$\frac{2.6 \text{ mol of NaOH}}{1 \text{ kg of water}}$	← تعني	2.6 m NaOH
$\frac{0.6 \text{ mol of KCl}}{1 \text{ total no. of moles}}$	← تعني	0.6 mole fraction of KCl

Example:

3.75 M sulfuric acid solution that has a density of 1.23 g/ml. Calculate the mass percent, molality and Normality of the sulfuric acid.

محلول حمض الكبريتيك بتركيز 3.75 M وبمترك كثافة تساوي 1.23 g/ml. احسب النسبة الكتلية والمولالية والنورمالية لحمض الكبريتيك .

Solution:

$$\frac{3.75 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L of solution}}$$

$$3.75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$$

$$\Rightarrow n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.75 \text{ mol}$$

$$V = 1 \text{ L} = 1000 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n \times \text{Mw} = 3.75 \times 98.1 = 367.87 \text{ g}$$

من الجدول الدوري

$$\Rightarrow m_{\text{solution}} = d \times v = 1.23 \times 1000 = 1230 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{solution}} - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1230 - 367.87 = 862.13 \text{ g}$$

$$= 0.862 \text{ kg}$$

$$\Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M_w} = \frac{862.13}{18} = 47.9 \text{ mol}$$

أوجدنا كل ما نحتاجه والآن نبدأ بالتعويض فقط.

$$1) \text{ mass Percent} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{solution}}} \times 100 \%$$

$$= \frac{367.87}{1230} \times 100 \% = 29.9 \%$$

$$2) \text{ Molality} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{3.75}{0.862} = 4.35 \text{ m}$$

$$3) N = f \times M = 2 \times 3.75 = 7.5 \text{ N}$$

Example:

Solution consists of 34% of NaOH that has a density of 0.98 g/ml, calculate Molarity, Molality, mole fraction and Normality ?

محلول يتكون من ٣٤% NaOH يمتلك كثافة مقدارها 0.98 g/ml احسب المولارية والمولالية والنسبة المولية والنورمالية ؟

Solution:

$$\frac{34 \text{ g NaOH}}{100 \text{ g solution}}$$

34% NaOH

$$m_{\text{NaOH}} = 34 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{solution}} - m_{\text{NaOH}} = 100 - 34 = 66 \text{ g} = 0.066 \text{ kg}$$

$$\Rightarrow n_{\text{NaOH}} = \frac{m}{M_w} = \frac{34}{40} = 0.85 \text{ mole}$$

من الجدول الدوري

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M_w} = \frac{66}{18} = 3.67 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow V_{\text{solution}} = \frac{m}{d} = \frac{100}{0.98} = 102 \text{ ml} = 0.102 \text{ L}$$

أوجدنا كل ما نحتاجه والآن نبدأ بالتعويض فقط.

$$1) M = \frac{n}{v} = \frac{0.85}{0.102} = 8.33 M$$

$$2) m = \frac{n}{m_{H_2O} (kg)} = \frac{0.85}{0.066} = 12.88 m$$

$$3) X_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{n_{NaOH} + n_{H_2O}} = \frac{0.85}{0.85 + 3.67} = 0.188$$

$$4) n = f \times M = 1 \times 8.33 = 8.33 N$$

❖ جزء من المليون (ppm) (Part Per million)

$$ppm = \frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of solution}} \times 10^6$$

$$\frac{10^6 \times \text{كتلة المذاب}}{\text{كتلة المحلول}} = ppm$$

ونستطيع التعبير عنه بقانون أكثر سهولة وأيسر على الفهم

$$ppm = \frac{\text{mass of solute (mg)}}{\text{Volume of solution (L)}}$$

حفظ

$$\frac{\text{كتلة المذاب بوحدة ملغم}}{\text{حجم المحلول بوحدة لتر}} = ppm$$

وتستخدم هذه الوحدة للتعبير عن التراكيز المنخفضة، واستعمالها شائع.

❖ جزء من البليون (Part Per billion (ppb))

$$\text{ppb} = \frac{\text{mass of solute}}{\text{mass of solution}} \times 10^9$$

$$10^9 \times \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{كتلة المحلول}} = \text{ppb}$$

ويكون استخدام هذه الوحدة أقل من استخدام (ppm) بكثير لذلك لن نركز عليها كثيراً.

Example:

What is the molarity of K^+ in a solution that contains 63.3 ppm of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (329.3 g/mol)?

ما هي مولارية (K^+) في محلول يحتوي على (63.3 Ppm) من مركب $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Mw=329.3 g/mol)؟

Solution:

نستطيع معرفة مولارية K^+ من مولارية $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ مباشرة لذلك يجب تحويل وحدة تركيز $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ من (ppm إلى M)

$$63.3 \text{ ppm} \xrightarrow{\text{تعني}} \frac{63.3 \text{ mg of } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}{1 \text{ L of solution}}$$

$$\Rightarrow m_{K_3Fe(CN)_6} = 63.3 \text{ mg} = 0.0633 \text{ g} \quad (\text{بالقسمة على } 10^3)$$

$$V = 1 \text{ L}$$

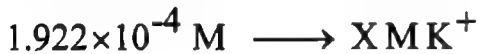
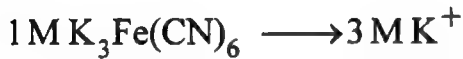
$$\Rightarrow n_{K_3Fe(CN)_6} = \frac{m}{Mw}$$

$$= \frac{0.0633}{329.3} = 1.922 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow M_{K_3Fe(CN)_6} = \frac{n}{V}$$

$$= \frac{1.922 \times 10^{-4}}{1} = 1.922 \times 10^{-4} \text{ M}$$

نلاحظ أن كل جزيء من $K_3Fe(CN)_6$ يحتوي على ثلاث أيونات من K^+



$$\Rightarrow M_{K^+} = 5.77 \times 10^{-4} \text{ M}$$

The (P) Functions

اقتران الـ P

$$Px = -\log x$$

نستخدم (P-function) لتسهيل التعامل مع الأرقام.
مثلاً: استيعاب وفهم (4) أسهل بكثير من (1×10^{-4}) .

$$\begin{aligned} 1) \text{ PH} &= -\log [\text{H}^+] \\ 2) \text{ POH} &= -\log [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

مهم

Example:

Calculate the p-value for each ion in a solution that is $2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ in NaCl and $5.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ in HCl.

احسب قيمة (P) لكل أيون في محلول يتكون من NaCl بتركيز مقداره $(2.00 \times 10^{-3} \text{ M})$ و HCl بتركيز مقداره $(5.4 \times 10^{-4} \text{ M})$ ؟

Solution:

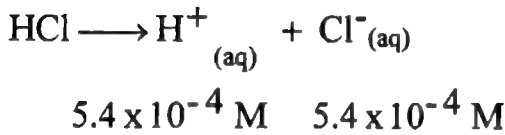
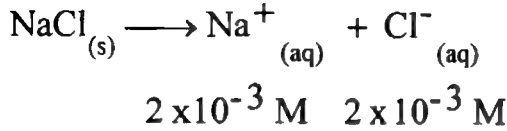
كلا من المركبين يتفكك بشكل كلي (complete dissociating) لأن:

NaCl = salt ملح

HCl = strong acid حمض قوي

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

ويتمكّن حساب المعادلتين التاليتين:



كما مر معنا سابقاً فإننا نستطيع إيجاد تراكيز الأيونات (Na^{+} , Cl^{-} , H^{+}) مباشرة من تراكيز المواد المتفككة (NaCl , HCl).

❖ نلاحظ أيضاً وجود مصدرين لأيون (Cl^{-})

$$\Rightarrow C_{\text{Cl}^{-}} = (2 \times 10^{-3}) + (5.4 \times 10^{-4}) = 2.54 \times 10^{-3} \text{ M}$$
$$\Rightarrow P_{\text{Cl}} = -\log (2.54 \times 10^{-3}) = 2.6$$

$$P_{\text{Na}} = -\log C_{\text{Na}^{+}} = -\log (2 \times 10^{-3}) = 2.7$$
$$P_{\text{H}} = -\log C_{\text{H}^{+}} = -\log (5.4 \times 10^{-4}) = 3.27$$

ملاحظة هامة:

من الخطأ عزيزي الطالب حساب P_{Cl} لكل معادلة على حدة ثم جمع النتائج، لذلك يجب جمع التراكيز ثم حساب (P) للنتائج.

ولإيجاد قيمة (X) من (PX) نستخدم القانون التالي:

$$X = \text{anti log} - PX$$

Example:

Calculate the molar concentration of Ag^+ in a solution that has pAg of 6.372.

احسب التركيز المولاري لأيون Ag^+ في محلول يمتلك (pAg = 6.372)؟

Solution:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \text{anti log} - P_{\text{Ag}} \\ &= \text{anti log} - 6.372 \\ &= 4.25 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

الكثافة النوعية والجاذبية النوعية للمحاليل

Density and specific gravity of solutions

١. الكثافة (density)

وتعبر عن كتلة المادة لكل وحدة حجم

express the mass of a substance per unit volume

$$d = \frac{m}{v}$$

ويعبر عنها بالوحدات التالية Kg/L, g/ml,

٢. الجاذبية النوعية (Specific gravity)

هي النسبة بين كتلة المادة لكتلة الماء المساوي لها بالحجم

The ratio of the mass of a substance to the mass of an equal volume of water.

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

ولا يوجد لها وحدات (unit less).

وفي هذه المادة سوف نعامل المصطلحين السابقين نفس المعاملة في عملية الحل.

Example:

Calculate the molar concentration of HNO_3 (63.0 g/mol) in a solution that has a specific gravity of 1.42 and is 70.5% HNO_3 (w/w).

إحسب التركيز المولاري لـ HNO_3 ($M_w=63.0$ g/mol) في محلول يمتلك جاذبية نوعية 1.42 و (70.5% HNO_3 (w/w))؟

Solution:

$d = 1.42$ g/ml (تعامل معاملة الكثافة)

$M_w = 63.0$ g/mol $\text{mass}\% = 70.5$ (w/w)

$$M = \frac{d \times \% \times 10}{M_w}$$

$$M = \frac{1.42 \times 70.5 \times 10}{63} = 15.9 \text{ M}$$

Example:

Describe the preparation of 100 mL of 6.0 M HCl from a concentrated solution that has a specific gravity of 1.18 and is 37% (w/w) HCl (36.5 g/mol).

صف تحضير محلول HCl بحجم (100 ml) وتركيز (6.0 M) من محلول مركز يمتلك جاذبية نوعية (1.18) و (37% HCl (w/w))؟

Solution:

$$V_2 = 100 \text{ ml}$$

$$M_2 = 6.0 \text{ M}$$

$$\% \text{ HCl} = 37\% \text{ (w/w)}$$

$$V_1 = ??$$

$$M_1 = ??$$

$$M_{\text{wHCl}} = 36.45 \text{ g/mol}$$

من الجدول الدوري

نستطيع إيجاد قيمة (M) من خلال معطيات السؤال حسب القانون التالي:

$$M = \frac{d \times \% \times 10}{M_w} = \frac{1.18 \times 37 \times 10}{36.45} = 11.98 \text{ M}$$

$$\Rightarrow M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad (\text{قانون التخفيف})$$

$$11.98 \times V_1 = 6 \times 100$$

$$\Rightarrow V_1 = 50 \text{ ml}$$

تحديد صيغة المركب:

Determining the formula of a compound

الصيغة الكيميائية

Chemical Formula

الصيغة البدائية

Emperical Formula

هي الصيغة البسيطة التي تعطينا

أنواع الذرات المكونة للمركب

والنسب بين أعداد ذراتها.

مثال



الصيغة الجزيئية

Molecular Formula

هي الصيغة الأكثر تعقيد ووضوح

وتعطينا أنواع الذرات المكونة

للمركب وأعدادها الصحيحة

مثال



$$\text{Molecular Formula} = L \times \text{Emperical Formula}$$

$L =$ هو عدد صحيح (١، ٢، ٣،)

نستطيع حساب L عن طريق القانون:

$$L = \frac{\text{الكتلة المولية للصيغة الجزيئية}}{\text{الكتلة المولية للصيغة البدائية}}$$

تعطى مباشرة بالسؤال

نقوم بحسابها

$$L = \frac{M_w \text{ of Molecular Formula}}{M_w \text{ of Emperical Formula}}$$

- يجب أن تكون الصيغة البدائية بأبسط شكل لها "لا يوجد قواسم مشتركة بين أعداد الذرات المكونة للمركب".

Example:

Which of the following is not an empirical formula?

a) CH

b) CH₂O

c) AlCl₃

d) H₂O₂

e) N₂O₅

Solution:

في حال الصيغة البدائية "Empirical Formula" لا يوجد قاسم مشترك بين أعداد الذرات

Molecular Formula = H_2O_2

But the empirical Formula = HO .

- طريقة حل مثل هذا النوع من الأسئلة لتحديد الصيغة البدائية والجزيئية للمركب؟

الصيغة البدائية ← L ← الصيغة الجزيئية

(Molecular Formula)

(Empirical Formula)

Example:

Determine the empirical and molecular formulas for a compound that gives the following analysis "in mass percent".

71.65% Cl 24.27% C 4.07% H

The molar mass is known to be 98.96 g/mol.

حدد الصيغة البدائية والجزيئية لمركب يعطي هذا التحليل "النسب المئوية للعناصر"

71.65% Cl 24.27% C 4.07% H

علماً بأن الكتلة المولية للمركب تساوي 98.96 g/mol

Solution:

نفترض أنه يوجد لدينا 100 g من هذا المركب وبذلك تصبح النسب المئوية للعناصر عبارة عن كتلة

$$\Rightarrow m_{Cl} = 71.65 \text{ g}$$

$$m_C = 24.27 \text{ g}$$

$$m_H = 4.07 \text{ g}$$

(١) نوجد عدد مولات العناصر المكونة للمركب.

$$n_{Cl} = \frac{m}{M_w} = \frac{71.65}{35.45} = 2.021 \text{ mol}$$

$$n_C = \frac{24.27}{12} = 2.021 \text{ mol}$$

$$n_H = \frac{4.07}{1} = 4.04 \text{ mol}$$

(٢) نقسم على أصغر عدد مولات

$\frac{2.021}{2.021}$	$\frac{2.021}{2.021}$	$\frac{4.07}{2.021}$
-----------------------	-----------------------	----------------------



$$\Rightarrow \text{Cl}_1 \quad \text{C}_1 \quad \text{H}_2 = \text{Empirical Formula}$$

(٣) نقوم بحساب قيمة L:

$$L = \frac{M_w \text{ of Molecular Formula}}{M_w \text{ of Empirical Formula}}$$

$$L = \frac{98.96}{1 \times 35.45 + 1 \times 12 + 2 \times 1} = 2$$

٤) نقوم بحساب الصيغة الجزيئية:

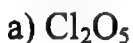
Molecular Formula = L × Empirical Formula

$$= 2 \times (\text{Cl}_1\text{C}_1\text{H}_2)$$

$$= \text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$$

Example:

A chlorine oxide is 59.7% by mass Cl. What is the empirical formula of the oxide?



Solution:

نفرض أنه يوجد لدينا 100g من هذا المركب

$$\Rightarrow \text{mass of Cl} = 59.7 \text{ g}$$

$$\Rightarrow \text{mass of O} = 100 - 59.7 = 40.39$$

$$n_{\text{Cl}} = \frac{m}{M_w} = \frac{59.7}{35.45} = 1.684 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{m}{M_w} = \frac{40.3}{16} = 2.518$$

$$\text{Cl} \frac{1.684}{1.684} \quad \text{O} \frac{2.518}{1.684}$$



لا يجوز ان تكون الى Empirical formula بهذا الشكل لذلك نضربها ب

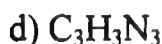
٢ للتخلص من الكسور

في ال Empirical Formula يجب ان تكون اعداد الذرات صحيحة دائما



Example

A compound has an empirical formula of $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, and a molecular weight of 123 amu. What is the molecular formula of the compound?



Solution:

$$L = \frac{\text{Molar mass}}{\text{Empirical Formula mass}}$$

$$= \frac{123}{(2 \times 12 + 3 \times 1 + 14)} = \frac{123}{41} = 3$$

$$\text{Molecular Formula} = 3 \times (\text{Empirical Formula})$$



Example

A compound containing only nitrogen and oxygen is 63.64% N by mass the empirical formula of the compound is



Solution:

Mass percent of O + mass percent of N = 100%

$$X + 63.64\% = 100\%$$

$$* \text{ mass percent of O} = 100\% - 63.64\%$$

$$= 36.36\%$$

نفترض أنه يوجد لدينا 100 g من هذا المركب

Mass of O = 36.36 g.

$$n_{(\text{O})} = \frac{m}{M_w} = \frac{36.36}{16} = 2.273 \text{ mol}$$

$$n_{(\text{N})} = \frac{m}{M_w} = \frac{63.64}{14} = 4.546 \text{ mol}$$

	N	O
نقسم على الأصغر	$\frac{4.546}{2.273}$	$\frac{2.273}{2.273}$
	N_2O	

Example:

A 36.20 of element M (At. wt. = 32.0) reacted with an excess of element X (At. wt. = 19.0) to produce 14.6 g of compound containing M and X only. The empirical formula of the compound is:

a) MX_3

b) MX_6

c) MX_2

d) MX_4

e) MX_5

Solution:

Mass of a compound = mass of M + mass of x

14.6 = 3.2 + mass of x

*) mass of x = 14.6 - 3.2

= 11.4

$$n_M = \frac{m}{M_m} = \frac{3.2}{32} = 0.1 \text{ mol}$$

$$n_x = \frac{m}{M_m} = \frac{11.4}{19} = 0.6$$

$$\begin{matrix} M_{\frac{0.1}{0.1}} & x_{\frac{0.6}{0.1}} \end{matrix}$$

$$\Rightarrow M_1x_6$$

Example:

A sample of a nitrogen oxide gas has a mass of 6.2g. If the compound contains 1.4 g nitrogen, its empirical formula is:

- a) N_2O **b) NO_3** c) N_2O_3 d) NO_2 e) N_2O_5

Solution

Mass of the compound = mass of N + mass of O

$$6.2 = 1.4 + \text{mass of O}$$

$$\Rightarrow \text{mass of O} = 6.2 - 1.4 = 4.8 \text{ g}$$

$$n_N = \frac{1.4}{14} = 0.1 \text{ mol}$$

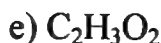
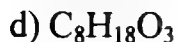
$$n_O = \frac{4.8}{16} = 0.3 \text{ mol}$$

$$\begin{array}{cc} N_{0.1} & O_{0.3} \\ \frac{0.1}{0.1} & \frac{0.3}{0.1} \end{array}$$



Example:

When 0.860 g of an organic compound containing C, H and O was burned completely in oxygen, 1.64 g of CO_2 and 1.01 g of H_2O were produced. If the molecular mass of the compound is 138 amu., determine the molecular formula (C: 12 amu, H: 1.00 aum, O:16amu)



Solution

$$n_{CO_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{1.64}{(12 + 16 \times 2)} = 0.0373 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles of C} &= \text{moles of } CO_2 \\ &= 0.0373 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m}{Mw} = \frac{1.01}{18} = 0.056 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles of H} &= 2 \times \text{moles of } H_2O \\ &= 2 \times 0.056 \\ &= 0.112 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_c &= n \times Mw \\ &= 0.0373 \times 12 = 0.448 \text{ g} \end{aligned}$$

$$m_H = n \times Mw = 0.112 \times 1 = 0.112 \text{ g}$$

$$\text{mass of the compound} = m_c + m_H + m_o$$

$$0.86 = 0.448 + 0.112 + m_o$$

$$m_o = 0.3 \text{ g}$$

$$n_o = \frac{m}{Mw} = \frac{0.3}{16} = 0.0188 \text{ mol}$$

C	H	O
0.0373	0.112	0.0188
0.0188	0.0188	0.0188

C₂ H₆ O = Empirical formula

$$\frac{\text{Mw of molecular}}{\text{Mw of Empirical}} = \frac{138}{(2 \times 12 + 6 \times 1 + 1 \times 16)} = 3$$

Molecular formula = (C₂H₆O)₃.
= C₆H₁₈O₃

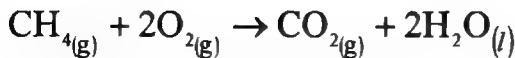
Chemical Equations

المعادلات الكيميائية



- المعادلة الكيميائية تقوم على مبدأ حفظ الكتلة، بحيث أن المادة لا تفنى ولا تستحدث ولا تخلق من عدم بل تتحول من شكل إلى آخر.
- تبين المعادلة الكيميائية حالات المادة "سائل (l)، صلب (s)، غاز (g)، ومحلول مائي (aq)" وأعداد المولات للمواد المتفاعلة والنواتج.

Example:

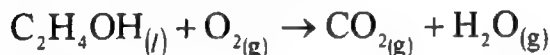


Balancing Chemical Equations موازنة المعادلات الكيميائية

- الآن سوف نتعلم طريقة الموازنة التقليدية للمعادلة الكيميائية بطريقة المحاولة والخطأ وأفضل طريقة لذلك هي موازنة الجزيئات الأكثر تعقيداً بالبداية.
- تفاعل الاحتراق (التفاعل مع الأكسجين) لأي مركب عضوي يحتوي الكربون والهيدروجين أو الكربون والهيدروجين والأكسجين ينتج عنه $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

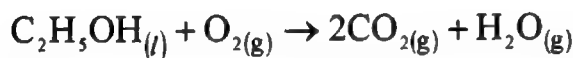
Example:

Balance this equation



Solution:

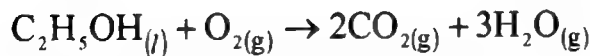
(١) نوازن ذرات الكربون



(2C)

(2C)

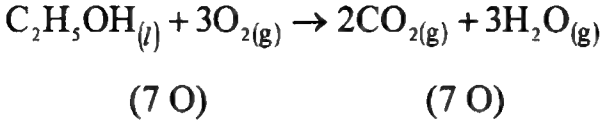
(٢) نوازن ذرات الهيدروجين



(6 H)

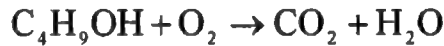
(6 H)

٣) نوازن ذرات الأوكسجين



Example:

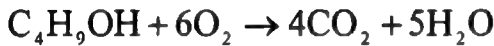
What is the coefficient of O_2 when the following equation is properly balanced with the smallest set of whole numbers?



- a) 1 b) 12 c) 9 d) 15 **e) 6**

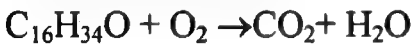
Solution:

ليست موازنة تأكسد واختزال



Example:

What is the coefficient of oxygen when the following equation is balanced?



- a) 21 b) 9 **c) 24** d) 15 e) 18

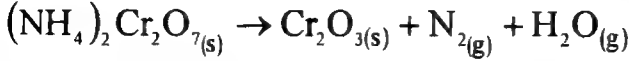
Solution:

موازنة عادية "ليست تأكسد واختزال"



Example:

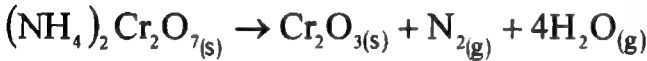
Balance the equation for this reaction?



قم بموازنة هذه المعادلة؟

Solution:

نقوم بالموازنة التقليدية كما تعلمنا سابقاً ويكون الجواب كالتالي.



الحسابات الكيميائية: كمية المواد المتفاعلة والنااتجة

Stoichiometric Calculations: Amounts of Reactants and Products

- ترتبط المواد المتفاعلة والنااتجة بكميات محددة تحددتها المعادلة الكيميائية الموزونة.
- الأسئلة التي ترد على هذا الموضوع تكون في شكلين مختلفين.
(١) إذا ورد بالسؤال عدد مولات أو معلومات تدل على عدد مولات واحد من المواد المتفاعلة أو الناتجة فقط "معلومات مثل الكتلة، المولارية.....".

يكون الحل كالتالي:

mass of A → mole of A → mole of B → mass of B

ملاحظة: يجب موازنة المعادلة قبل أي شيء.

Example:

Calculate the mass (g) of CO₂ (molar mass = 44.0 g/mol) produced when 14.4 g of C₅H₁₂ (molar mass = 72.0g/mol) are burned in excess O₂ to give CO₂ and H₂O according to:



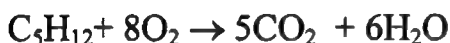
- a) 11.0 b) 22.0 **c) 44.0** d) 55.0 e) 66.0

Solution:

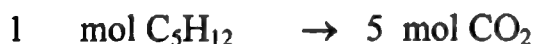
١. نقوم بكتابة المعادلة



٢. نقوم بموازنة هذه المعادلة



$$n_{(\text{C}_5\text{H}_{12})} = \frac{m}{Mw} = \frac{14.4}{72} = 0.2 \text{ mol}$$



$$\Rightarrow \text{moles of CO}_2 = 5 \times 0.2 = 1.0 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{mass of CO}_2 = n \times Mw$$

$$= 1.0 \times 44 = 44\text{g}$$

Example:

Calculate the mass of CO_2 produced from the complete combustion of 2.50 g C_2H_6 with excess oxygen

- a) 2.62 g b) 13.2 g **c) 7.33 g** d) 4.40 g e) 10.3 g

Solution:

اولاً نكتب المعادلة ثم نوزنها



دائماً احتراق أي مادة عضوية "تفاعلها مع الأكسجين" تحتوي (C, H, O or)

(C, H) ينتج عنه

H_2O and CO_2

$$\begin{aligned} n_{(\text{C}_2\text{H}_6)} &= \frac{m}{M_w} = \frac{2.5}{(2 \times 12 + 6 \times 1)} \\ &= \frac{2.5}{30} = 0.0833 \text{ mol} \end{aligned}$$

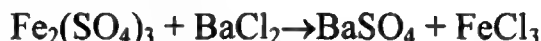


$$\text{moles of CO}_2 = 0.166 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow m &= n \times M_w = 0.166 \times (12 \times 1 + 16 \times 2) \\ &= 0.166 \times 44 \\ &= 7.33 \text{ g} \end{aligned}$$

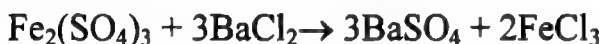
Example:

What mass of BaCl_2 (Mr 208.3) is required to react with 10.0 g of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Mr 400) according to the equation (balance the equation first)



- a) 31.2g **b) 15.6 g** c) 62.5 d) 46.9 e) 50.6

Solution



$$n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{10}{400} = 0.025 \text{ mol}$$

$$n_{\text{BaCl}_2} = 3 \times 0.025$$

$$= 0.075 \text{ mol}$$

$$m_{\text{BaCl}_2} = n \times \text{Mw}$$

$$= 0.075 \times 208.3 = 15.62 \text{ g}$$

Example:

2.10g of element X reacted completely with 4.8 g of oxygen to form the compound XO_2 . If the atomic mass of oxygen is 16.0, calculate the atomic mass of element X.

- a) 28 b) 12 **c) 14** d) 16 e) 32

Solution

$$n_o = \frac{m}{Mw} = \frac{4.8}{16} = 0.3 \text{ mol}$$

من خلال صيغة المركب XO_2

2 mol of O \rightarrow 1 mol of X

0.3 mol of O \rightarrow ?? mol of X

Moles of X = 0.15 mol

$$Mw = \frac{m}{n} = \frac{2.1}{0.15} = 14 \text{ g/mol}$$

٢) إذا ورد بالسؤال عدد مولات أو معلومات تدل على عدد مولات

اثنين من المواد المتفاعلة يجب تحديد العامل المحدد "Limiting

Reactant" ثم إكمال الحل كما ورد سابقاً بالاعتماد على عدد مولات

هذا العامل المحدد "Limiting Reactant".

"Limiting Reactant"

العامل المحدد

هو أحد المتفاعلات الذي كميته تحدد كمية النواتج.

Example:

Calculate the mass of $\text{NH}_3(\text{g})$ produced when 5.60 g N_2 are reacted with 1.50 g H_2 according to the equation:



a) 7.10

b) 6.80

c) 8.50

d) 5.40

e) 9.80

Solution:

المعادلة موزونة "جاهزة" نلاحظ ان لدينا كتلة اثنين من المواد المتفاعلة لذلك يجب تحديد الـ (Limiting Reactant) العامل المحدد

$$n_{N_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{5.6}{2 \times 14} = 0.2 \text{ mol}$$

$$n_{H_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{1.5}{2 \times 1} = 0.75 \text{ mol}$$

لتحديد العامل المحدد (Limiting Reactant) نقوم بقسمة عدد المولات على المعاملات الموجودة في المعادلة الموزونة والاصغر يكون هو العامل المحدد

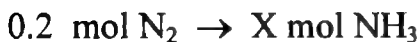
$$N_2 \Rightarrow \frac{0.2}{1} = 0.2 \text{ (limiting Reactant)}$$

معامل N_2 الأصغر ← أدلة الموزونة

$$H_2 \Rightarrow \frac{0.75}{3} = 0.25$$

معامل H_2 الموجود في المعادلة الموزونة

نقوم باستخدام العامل المحدد في حساب كمية النواتج



$$\text{moles of NH}_3 = 2 \times 0.2 = 0.4 \text{ mol}$$

$$\text{mass of NH}_3 = n \times \text{Mw}$$

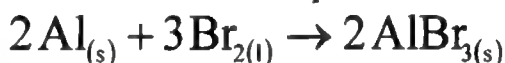
$$= 0.4 \times (14 + 3 \times 1)$$

Mw: من الجدول الدوري أو تعطى مباشرة في الامتحان

$$= 6.8$$

Example:

Consider the balanced chemical equation:



Calculate the mass of AlBr_3 (molar mass = 293.7 g/mol) produced from the reaction of 1.620 g Al (At. Wt = 27.0) and 6.392 g Br_2 (Mm. = 159.8 g/mol).

a) 9.398

b) 14.64

c) 8.615 g

d) 7.832 g

e) 10.18 g

Solution:



$$m = 1.62\text{g}$$

$$m = 6.392\text{g}$$

$$m = ??$$

$$\text{Mw} = 27\text{g/mol}$$

$$\text{Mw} = 159.8\text{g/mol}$$

$$\text{Mw} = 293.7\text{g/mol}$$

بما أنه يوجد لدينا كتلة اثنتين من المواد المتفاعلة فلا بد من معرفة العامل

المحدد "Limiting Reactant"

$$n_{Al} = \frac{m}{Mw} = \frac{1.62}{27} = 0.06 \text{ mol}$$

$$n_{Br_2} = \frac{m}{Mw} = \frac{6.392}{159.8} = 0.04 \text{ mol}$$

* "هذا الجزء فقط لتحديد العامل المحدد"

ولتحديد العامل المحدد "Limiting Reactant" نقوم بقسمة عدد المولات

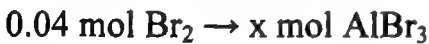
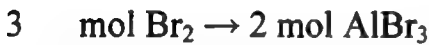
على المعامل الموجود في المعادلة الموزونة

$$Al \Rightarrow \frac{0.06}{2} = 0.03$$

$$Br_2 \Rightarrow \frac{0.04}{3} = 0.0133 \text{ (الأصغر)}$$

Br_2 هذا العامل المحدد "Limiting Reactant" ونستخدمه لحساب كمية

النواتج:



$$\text{moles of } AlBr_3 = \frac{2 \times 0.04}{3} = 0.0267 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} m_{(AlBr_3)} &= n \times Mw \\ &= 0.0267 \times 293.7 = 7.833 \text{ g} \end{aligned}$$

Example:

When 20.0g C₂H₆ and 120.g O₂ react to form CO₂ and H₂O, how many grams of CO₂ will be formed?

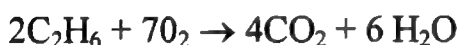
- a) 18 b) 36 c) 54 **d) 59** e) 88

Solution:

$$n_{C_2H_6} = \frac{m}{Mw} = \frac{20}{(2 \times 12 + 6 \times 1)}$$

$$= 0.667 \text{ mol.}$$

$$n_{O_2} = \frac{120}{32} = 3.75 \text{ mol}$$

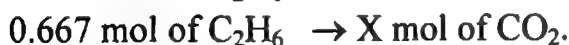
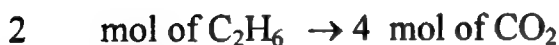


يجب تحديد العامل المحدد (Limiting Reactant)

$$C_2H_6 \Rightarrow \frac{6.667}{2} = 0.334 \text{ (الأصغر)}$$

$$O_2 \Rightarrow \frac{3.75}{7} = 0.536$$

C₂H₆ هو العامل المحدد



$$\text{Moles of } CO_2 = 1.334 \text{ mol}$$

$$m_{CO_2} = n \times Mw$$

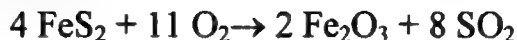
$$= 1.334 \times (12 + 2 \times 16)$$

$$= 58.696 \text{ g}$$

$$\approx 59 \text{ g}$$

Example:

What is the maximum mass of SO_2 (Mr 64.0) that can be produced from a mixture of 100 g FeS_2 (Mr 119.8) and 100 g O_2 (Mr 32.0) gas?



- a) 85.4 g b) 117 g c) 96.1 g d) 130 g e) 107 g

Solution:

$$n_{\text{FeS}_2} = \frac{m}{M_w} = \frac{100}{119.8} = 0.835 \text{ mol}$$

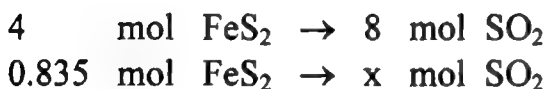
$$n_{\text{O}_2} = \frac{m}{M_w} = \frac{100}{32} = 3.125 \text{ mol}$$

(Limiting Reactant) يجب تحديد العامل المحدد

$$\text{FeS}_2 \Rightarrow \frac{0.835}{4} = 0.209 \quad (\text{الأصغر})$$

$$\text{O}_2 \Rightarrow \frac{3.125}{11} = 0.284$$

FeS_2 هو العامل المحدد



$$\text{Moles of SO}_2 = 1.67 \text{ mol}$$

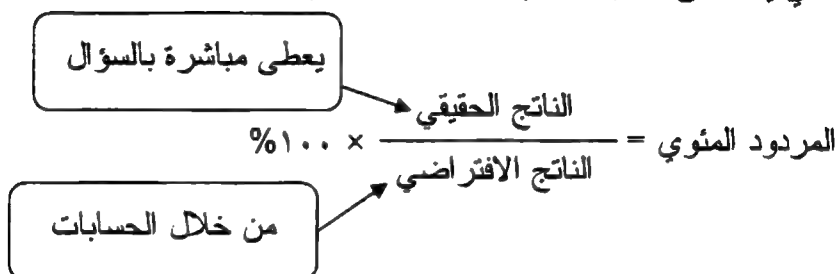
$$\Rightarrow m_{\text{SO}_2} = n \times M_w$$

$$= 1.67 \times 64 = 106.88 \text{ g}$$

(Percent yield)

المردود المئوي

هو نسبة الناتج الحقيقي من التفاعل الذي ينتج مخبرياً من الناتج الافتراضي الذي يحدد من خلال الحسابات "كما تعلمنا سابقاً".



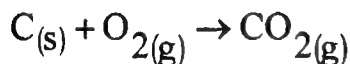
$$\text{Percent yield} = \frac{\text{actual yield}}{\text{Theoretical yield}} \times 100\%$$

Example:

A sample of 1.20 g of carbon was allowed to react with 1.60 g of oxygen. If 1.65 g of CO₂ were produced, the percentage yield of CO₂ is:

- a) 54.4% b) 32.6% c) 41.4% **d) 75.0%**
- e) 67.1%

Solution:



$$n_c = \frac{m}{M_m} = \frac{1.2}{12} = 0.1 \text{ mol}$$

$$n_{o_2} = \frac{m}{M_m} = \frac{1.6}{32} = 0.05$$

(* يجب تحديد العامل المحدد "Limiting Reactant"

$$C \Rightarrow \frac{0.1}{1} = 0.1$$

$$O_2 \Rightarrow \frac{0.05}{1} = 0.05 \text{ (الأصغر)}$$

O_2 هو العامل المحدد \Leftarrow

$$\Rightarrow \text{moles of } CO_2 = \text{moles of } O_2 = 0.05$$

$$\begin{aligned} m_{CO_2} &= n \times M_m \\ &= 0.05 \times (12 + 2 \times 16) = 2.2 \end{aligned}$$

Theoretical yield الناتج الافتراضي

يعطى مباشرة في السؤال

$$\text{Percent yield} = \frac{\text{actual yield}}{\text{Theoretical yield}} \times 100\%$$

من خلال الحسابات

$$= \frac{1.65}{2.2} \times 100\% = 75\%$$

Example:

Consider the following decomposition reaction:



Upon decomposition of 0.12 mole sample of $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, the mass of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (M.m = 46 g/mol) obtained was 9.4 g. The percent yield of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ was:

- a) 25% b) 50% c) 55% d) 75% **e) 85%**

Solution



$$\text{Moles of } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2 \times 0.12$$

$$= 0.24 \text{ mol}$$

$$\text{Mass of } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = n \times \text{Mw}$$

$$= 0.24 \times (2 \times 12 + 6 \times 1 + 16)$$

$$= 11.04 \text{ g "theoretical yield"}$$

$$\text{Percent yield} = \frac{\text{actual yield}}{\text{Theoretical yeild}} \times 100\%$$

$$= \frac{9.4}{11.04} \times 100\%$$

$$= 85.14\%$$

Example:

- a) what mass of AgNO_3 (169.9 g/mol) is needed to convert 2.33 g of Na_2CO_3 (106.0 g/mol) to Ag_2CO_3 ?
- b) What mass of Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) will be formed?

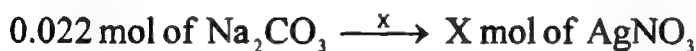
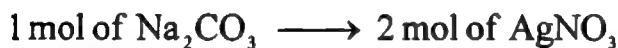
ما هي كتلة AgNO_3 (Mw=169.9 g/mol) اللازمة لتحويل (2.33g) من Na_2CO_3 (Mw=106.0 g/mol) إلى Ag_2CO_3 ؟ وماهي كتلة Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) الناتجة؟



Solution:

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m}{Mw} = \frac{2.33}{106} = 0.022 \text{ mol}$$

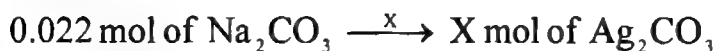
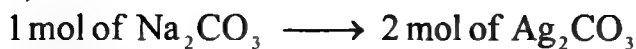
وبالاعتماد على المعادلة الموزونة السابقة "إذا لم تكن موزونة يجب علينا وزننها"



$$\text{a) } \Rightarrow n_{\text{AgNO}_3} = 2 \times 0.022 = 0.044 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow m_{\text{AgNO}_3} &= n \times Mw \\ &= 0.044 \times 169.9 = 7.48 \text{ g} \end{aligned}$$

b)



$$\Rightarrow n_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 2 \times 0.022$$

$$\Rightarrow m_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = n \times \text{Mw}$$

$$= 0.044 \times 275.7 = 6.06 \text{ g}$$

الحسابات الكيميائية المتعلقة بمعادلات الترسيب

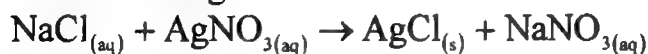
Stoichiometry of Precipitation Reactions

طريقة الحل في هذا النوع من المعادلات هو كما ورد سابقاً مع اختلاف كيفية إيجاد عدد المولات والاستفادة من عدد المولات.

$$M = \frac{n}{v} \quad \Rightarrow \quad n = M \times v$$

Example:

Calculate the mass of solid NaCl that must be added to 1.5 L of 0.10 M AgNO₃ solution to precipitate all the Ag⁺ ions in the form of AgCl?

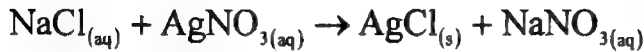


احسب كتلة NaCl الذي يجب إضافته إلى محلول من AgNO₃ بحجم

1.5 L وتركيز 0.10 M لترسيب كامل لأيونات Ag⁺ على شكل AgCl؟

Example:

نلاحظ أنه يوجد لدينا معلومات تدل على عدد مولات واحد من المواد المتفاعلة وهي AgNO_3

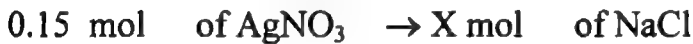
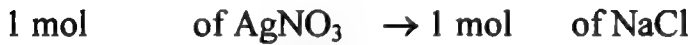


$$m = ?? \quad M = 0.10 \text{ M}$$

$$V = 1.5 \text{ L}$$

$$n_{\text{AgNO}_3} = M \times V$$

$$= 0.10 \times 1.5 = 0.15 \text{ mol}$$



$$\Rightarrow n_{\text{NaCl}} = 0.15 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{NaCl}} = n \times \text{Mw}$$

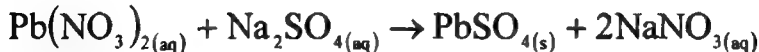
$$= 0.15 \times (23 + 35.45)$$

$$= 8.77 \text{ g}$$

من الجدول
الدوري

Example:

Calculate the mass of PbSO_4 formed when 1.25 L of 0.050 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and 2.0 L of 0.025 M Na_2SO_4 are mixed?

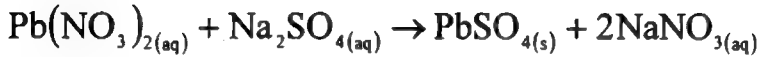


احسب كتلة PbSO_4 الناتجة عند خلط محلول حجمه 1.25 L بتركيز 0.050

M مع محلول حجمه 2.0 L بتركيز 0.025 M من Na_2SO_4 ؟

Solution:

نلاحظ من السؤال السابق أنه توجد معلومات تدل على عدد مولات اثنين من مولات المواد المتفاعلة، لذلك يجب تحديد العامل المحدد (Limiting reactant).



$$M = 0.050 \text{ M} \quad M = 0.025 \text{ M}$$

$$V = 1.25 \text{ L} \quad V = 2.0 \text{ L}$$

$$n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = M \times V = 0.05 \times 1.25 = 0.0625 \text{ mol}$$

معامل $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ من المعادلة الموزونة	→	$\frac{0.0625}{1} = 0.0625$
---	---	-----------------------------

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = M \times V = 0.025 \times 2.0 = 0.005 \text{ mol} \quad \text{الأصغر}$$

معامل Na_2SO_4 من المعادلة الموزونة	→	$\frac{0.05}{1} = 0.05$ (L.R)
---	---	-------------------------------

$$1 \text{ mol of } \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1 \text{ mol of } \text{PbSO}_4$$

$$0.05 \text{ mol of } \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow X \text{ mol of } \text{PbSO}_4$$

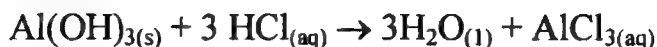
$$\Rightarrow n_{\text{PbSO}_4} = 0.05 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{PbSO}_4} = n \times \text{Mw} = 0.05 \times 303.3 = 15.2 \text{ g}$$

من الجدول الدوري

Example:

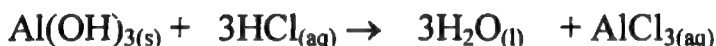
Consider the following neutralization reaction:



How many grams of Al(OH)_3 ($M_m = 78 \text{ g/mol}$) will neutralize 3.8×10^{-2} mole HCl ?

- a) **1.0** b) 0.91 c) 0.78 d) 0.52 e) 0.26

Solution



3 mol of $\text{HCl} \rightarrow 1 \text{ mol of Al(OH)}_3$.

$3.8 \times 10^{-2} \text{ mol of HCl} \rightarrow X \text{ mol of Al(OH)}_3$.

$$\text{Moles of Al (OH)}_3 = \frac{3.8 \times 10^{-2}}{3} = 1.267 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Al(OH)}_3} = n \times M_w = 1.267 \times 10^{-2} \times 78$$

$$= 0.982$$

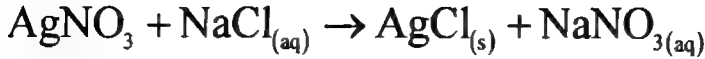
$$\approx 1.0$$

Example:

When 60.0 mL of 1.0 M AgNO_3 are mixed with 25.0 mL of 0.80 M NaCl , the mass of AgCl ($M 143.5$) formed is:

- a) 4.27 g b) 6.33 c) 5.81 g d) **2.87 g** e) 7.50 g

Solution:



$$v = 60 \text{ ml} \quad v = 25 \text{ ml} \quad m = ??$$

$$v = 0.06 \text{ L} \quad v = 0.025 \text{ L} \quad M_m = 143.5 \text{ g/mol}$$

$$M = 1.0 \text{ M} \quad M = 0.8 \text{ M}$$

$$n_{(\text{AgNO}_3)} = M \times v = 1.0 \times 0.06 = 0.06 \text{ mol}$$

$$n_{(\text{NaCl})} = M \times v = 0.8 \times 0.025 = 0.02 \text{ mol}$$

بما أنه يوجد لدينا عدد مولات اثنين من المواد المتفاعلة فلا بد من تحديد العامل المحدد (Limiting Reactant):

$$\text{AgNO}_3 \Rightarrow \frac{0.06}{1} = 0.06$$

$$\text{NaCl} \Rightarrow \frac{0.02}{1} = 0.02 \text{ (الأصغر)}$$

\Leftarrow NaCl هو العامل المحدد ومن خلاله نستطيع تحديد كمية المواد الناتجة

$$\begin{aligned} \text{Moles of NaCl} &= \text{moles of AgCl} \\ &= 0.02 \end{aligned}$$

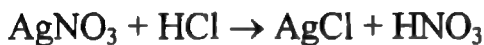
$$\begin{aligned} \text{Mass of AgCl} &= n \times M_m \\ &= 0.02 \times 143.5 \\ &= 2.87 \text{ g} \end{aligned}$$

Example:

Calculate the mass of AgCl (molar mass = 143.7 g/mol) obtained when 276 ml of 0.15 M AgNO₃ solution is treated with excess HCl

- a) 4.12 g b) 6.35 g **c) 5.95 g** d) 9.92g e) 7.83g

Solution:



$$V = 276 \text{ ml} = 0.276 \text{ L}$$

$$n_{(\text{AgNO}_3)} = M \times V$$

$$= 0.15 \times 0.276 = 0.0414 \text{ mol}$$

moles of AgNO₃ = moles of AgCl (من المعادلة الموزونة)

$$= 0.0414 \text{ mol}$$

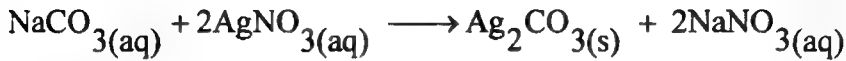
$$\text{mass of AgCl} = n \times \text{Mw}$$

$$= 0.0414 \times 143.7 = 5.95 \text{ g}$$

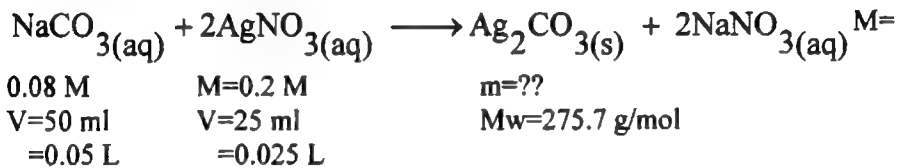
Example:

What mass of Ag₂CO₃ (275.7 g/mol) is formed when 25.0 mL of 0.200 M AgNO₃ are mixed with 50.0 mL of 0.0800 M Na₂CO₃?

ما هي كتلة Ag_2CO_3 ($M_w=275.7 \text{ g/mol}$) المتكونة عند خلط 25.0 ml بتركيز 0.200 M من AgNO_3 مع 50.0 ml بتركيز 0.0800 M من Na_2CO_3 حسب المعادلة التالية:



Solution:



بما أنه قد ورد بالسؤال معلومات تدل على عدد مولات إثنين من المواد المتفاعلة فيجب علينا تحديد العامل المحدد (limiting reactant) قبل الشروع بالحل

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M \times V$$

$$= 0.08 \times 0.05 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

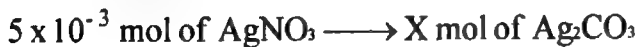
$$\frac{4 \times 10^{-3}}{1} = 4 \times 10^{-3}$$

(الأصغر (L.R))

$$n_{\text{AgNO}_3} = M \times V$$

$$= 0.2 \times 0.025 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{5 \times 10^{-3}}{2} = 2.5 \times 10^{-3}$$



$$\Rightarrow n_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = \frac{5 \times 10^{-3}}{2} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = n \times M_w$$

$$= 2.5 \times 10^{-3} \times 275.7 = 0.69 \text{ g}$$

أسئلة عامة على الوحدة

Calculate the *mass of SnCl₂* contained in 3.50 L of 21.7 ppm SnCl₂ solution:

- a. 3.01×10^{-3} g
- b. 7.07×10^{-3} g
- c. 7.60×10^{-2} g
- d. 9.87×10^{-2} g
- e. 0.106 g

The correct answer is (c)

Solution:

$$\text{ppm} = \frac{\text{mass of SnCl}_2 \text{ (mg)}}{\text{Volume of solution (L)}}$$

$$21.7 = \frac{m}{3.5}$$

$$\Rightarrow m = 75.95 \text{ mg} = 0.07595 \text{ g} \\ = 7.6 \times 10^{-2} \text{ g}$$

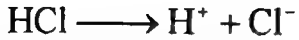
Calculate pCl for a solution that is 0.040 M in HCl and 0.020 M on NaCl

- a. 1.22
- b. 2.45
- c. 3.78
- d. 4.09
- e. 1.0

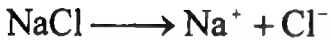
The correct answer is (a)

Solution:

يوجد مصدرين لـ $[Cl^-]$ وهما:



$$0.04\text{ M} \quad 0.04\text{ M} \quad 0.04\text{ M}$$



$$0.02\text{ M} \quad 0.02\text{ M} \quad 0.02\text{ M}$$

$$\Rightarrow [Cl^-]_{\text{Total}} = 0.04 + 0.02 = 0.06$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow PCl &= -\log [Cl^-] \\ &= -\log 0.06 = 1.22 \end{aligned}$$

Seawater contains an average of 1.08×10^3 ppm of Na^+ . Calculate $[Na^+]$ in seawater (atomic mass of $Na=23.0$ amu).

- a. $3.50 \times 10^{-3}\text{ M}$
- b. $6.20 \times 10^{-3}\text{ M}$
- c. $9.00 \times 10^{-3}\text{ M}$
- d. $2.60 \times 10^{-3}\text{ M}$
- e. $4.70 \times 10^{-3}\text{ M}$

Solution:

$$1.08 \times 10^3 \text{ ppm} \xrightarrow{\text{تعني}} \frac{1.08 \times 10^3 \text{ mg Na}^+}{1 \text{ L solution}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{Na}^+} = 1.08 \times 10^3 \text{ mg} = 1.08 \text{ g}$$

$$V = 1 \text{ L}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Na}^+} = \frac{m}{Mw} = \frac{1.08}{23} = 0.0469 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{Na}^+] = \frac{n}{V} = \frac{0.0469}{1} = 0.0469$$

$$\approx 4.7 \times 10^{-2} \text{ M}$$

5

A saturated aqueous solution of sodium chromate is 40.6% (w/w) Na_2CrO_4 (molar mass=162.0 g/mol) and has a specific gravity of 1.430.

Calculate the analytical molar concentration of Na_2CrO_4 in the solution.

- | | |
|-----------|-----------|
| a. 1.05 M | b. 2.32 M |
| c. 3.58 M | d. 4.78 M |
| e. 5.88 M | |

The correct answer is (c)

Solution:

نستطيع استخدام القانون المباشر:

$$M = \frac{\% \times d \times 10}{M_w}$$

$$= \frac{40.6 \times 1.43 \times 10}{162} = 3.58 \text{ M}$$

A method of analysis yields weights for gold that are low by 0.3 mg. this method is to be used for the analysis of ores that contain about 1.2% gold. What minimum sample weights should be taken if the relative error resulting from 0.3 mg loss is not exceed – 0.8%?

- a. 3 mg
- b. 3 g
- c. 6 g
- d. 8 mg
- e. 10 g

The correct answer is (a)

Solution:

$$\frac{-0.8}{100} = \frac{-0.3}{m_{\text{gold}}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{gold}} = 37.5 \text{ mg}$$

100 mg of ore \longrightarrow 1.2 mg of gold

X mg of ore \longrightarrow 37.5 mg of gold

$$\Rightarrow m_{\text{ore}} = 3125 \text{ g} = 3.125 \text{ g} \approx 3 \text{ g}$$

Calculate the ppm of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (211.9 g/mol) in a solution formed by dissolving 6.52 mg of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (329g/mol) in a 1.50 L water?

- a. 5.89 ppm
- b. 150.1 ppm
- c. 1.85 ppm
- d. 1.32 ppm
- e. 2.80 ppm

The correct answer is (e)

Solution:

$$m_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} = \frac{\text{Mw}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})}{\text{Mw}(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)} \times m_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}$$

$$= \frac{211.9}{329} \times 6.52 = 4.199 \text{ mg}$$

$$\Rightarrow \text{ppm} = \frac{4.199}{1.5} = 2.799 = 2.8 \text{ ppm}$$

Two analysts presented the following data for Fe content in a certified sample containing 3.5% Fe

Analyst (I) Fe(%)	Analyst (II) Fe(%)
3.4	2.6
3.8	3.5
3.1	3.9
2.9	3.1
3.9	3.0

Answer there questions:

Calculate the standard deviation for the results presented by analyst (I)

- a. 0.38 b. 0.09 c. 0.16 d. 0.433 e. 0.25

The correct answer is (d)

Calculate the relative precision for the data presented by analyst (II)

- a. 12.7% b. 8.9% c. 11.1% d. 4.33%
e. 15.43%

The correct answer is (e)

calculate the relative error for the data presented by analyst (I)

- a. +2.9% b. -2.9% c. 0.1% d. -2.28% e.
+2.28%

The correct answer is (d)

Calculate the molar concentration NO_3^- in a solution that is 7.64 (%) (w/w) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (241.8 g/mol) and has a density of 1.059 g/ml

- a. 0.094 M b. 0.44 M c. 1.00 M
d. 0.031 M e. 0.335M

The correct answer is (c)

Calculate the p-value for Cl^- in a solution that is 0.235 M in NaCl and 0.0345 M in BaCl_2 :

- a. 2.06 b. 0.042 c. 0.069
d. 0.093 e. 1.03

The correct answer is (e)

21

Calculate the equilibrium molar concentration of K^+ in a solution that was prepared by dissolving 615 mg of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (320 g.mol^{-1}) in 750 ml water.

- a. 3.5×10^{-4} b. 1.52×10^{-2}
c. 2.59×10^{-3} d. 1.87×10^{-3}
e. 7.48×10^{-3}

The correct answer is (e)

22

A student wishes to prepare 750 ml that is 5.40 M in H_3PO_4 (98 g.mol^{-1}) from the concentrated solution that is 85% w/w and has a density of 1.60 g/ml. calculate the volume of concentrated H_3PO_4 required.

- a. 85.4 ml b. 101.3 ml c. 3.93 ml
d. 283.2 ml e. 13.86 ml

The correct answer is (d)

The confidence interval is:

- a. an interval around the actual value bounded by $\pm\sigma$
- b. an interval around the value bounded by $\pm 2\sigma$
- c. the same as the confidence level
- d. an interval around the experimental mean within which the true mean exists with a certain probability
- e. an interval around the experimental mean within which the true mean exists with 100% probability.

The correct answer is (d)

d. هي فترة حول الوسط الحسابي للتجربة بحيث توجد فيها القيمة الصحيحة باحتمالية معينة.

Calculate the number of mmols of KMnO_4 dissolved in 50.0 mL of 24.1 ppm KMnO_4 solution (molar mass of $\text{KMnO}_4 = 158.0 \text{ g/mol}$)

- a. $7.63 \times 10^{-3} \text{ mmol}$
- b. 13.91 mmol
- c. $1.58 \times 10^{-3} \text{ mmol}$
- d. 0.256 mmol
- e. $1.32 \times 10^{-4} \text{ mmol}$

The correct answer is (a)

Calculate PNa for a solution that is $5.1 \times 10^{-4} \text{ M NaCl}$ and $5.0 \times 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{CO}_3$

- a. 5.62
- b. 4.71
- c. 3.27
- d. 2.82
- e. 2.30

The correct answer is (d)

Exactly 3.4562 g of $K_4Fe(CN)_6$ (367.85 g/mol) is dissolved in 500.0 ml water, encircle the correct statement:

- a. the analytical molar concentration of $K_4Fe(CN)_6$ is $1.978 \times 10^{-3} M$
- b. the equilibrium molar concentration of K^+ is $70752 \times 10^{-4} M$
- c. the equilibrium molar concentration of $Fe(CN)_6^{4-}$ is $1.978 \times 10^{-3} M$
- d. the pK^+ is 1.234
- e. the $pFe(CN)_6^{4-}$ is 1.726

The correct answer is (d)

Calculate P_{Na} for a solution that is $5.1 \times 10^{-4} M NaCl$ and $5.0 \times 10^{-4} M Na_2CO_3$

- a. 5.62
- b. 4.71
- c. 3.27
- d. 2.82
- e. 2.30

The correct answer is (d)

What is the species equilibrium molar concentration for iodic acid $[HIO_3]$ in a solution that is labeled as 0.100 M HIO_3 .

$[HIO_3]$ is 30% ionized in this solution.

- a. 0.100 M
- b. 0.070 M
- c. 0.030 M
- d. $1.0 \times 10^{-7} M$
- e. $1.0 \times 10^{-13} M$

The correct answer is (b)

الوحدة الثالثة

Chapter Three

الأخطاء في التحليل الكيميائي

Errors in Chemical Analysis

إن عمليات التحليل تتضمن عمليان قياس متعددة كقياس الكتلة، الحجم، الخ، وهذه القياسات على الرغم من دقتها يبقى فيها مجال للشك (Uncertainty) وهدفنا في هذه الوحدة معرفة مصادر الأخطاء التي قد تسبب هذه الشك بالقياس وكيفية تقليلها ومعالجتها.

بعض المصطلحات الهامة (Some Important Terms)

الوسط الحسابي (mean) (\bar{X}):

وقد نطلق عليه اسم معدل القراءات (average) ويساوي مجموع القراءات على عددها.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$$

الوسيط الحسابي (the median):

هي القيمة الوسطى عند ترتيب قيم القراءات تصاعدياً في حال كان عدد القراءات فردياً " 3, 5, 7, 9, " ، أما إذا كان عدد القراءات زوجياً " 2, 4, 6, 8, 10, " فإننا نأخذ الوسط الحسابي (mean) للقيمتين الواقعتين في المنتصف.

Example:

Calculate the mean and the median for these data (19.8, 19.5, 19.4, 20.3, 20.1, 19.6).

احسب الوسط والوسيط الحسابي للقيم التالية:
(19.8, 19.5, 19.4, 20.3, 20.1, 19.6)

Solution:

$$\begin{aligned} \text{a) mean (X-)} &= \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \\ &= \frac{19.8 + 19.5 + 19.4 + 20.3 + 20.1 + 19.6}{6} \\ &= 19.78 \approx 19.8 \end{aligned}$$

لحساب الوسيط الحسابي فإننا نقوم بترتيب القراءات السابقة تصاعدياً
كالتالي:

19.4 19.5 19.6 19.8 20.1 20.3

بما أن عدد القراءات زوجي فإننا نأخذ الوسط الحسابي للقيمتين في المنتصف
المشار إليهم سابقاً:

$$\text{median} = \frac{19.6 + 19.8}{2} = 19.7$$

ونلاحظ أن كل من قيمتي الوسط والوسيط الحسابي متقاربتين، وعند وجود عدد كبير جداً من القراءات فإن كلاً من الوسط والوسيط الحسابي متساويان من حيث القيمة، لكن عند وجود عدد قليل من القراءات فإن اختلافاً بسيطاً يحدث بينهما.

❖ ويمتلك الوسيط الحسابي (median) ميزة إضافية (advantage) عن الوسط الحسابي (mean) وهي عند وجود قيمة شاذة عن القراءات الموجودة (outlier) "بالطبع هذه القيمة تكون أكبر قيمة أو أصغر قيمة لأنها خارج حدود المعقول" فإن هذه القيمة تؤثر بشكل واضح على قيمة الوسط الحسابي (mean) لكنها لا تؤثر على قيمة الوسيط الحسابي (median).

The median is used advantageously when a set of data contains an outlier, a result that differs significantly from others in the set, an outlier can have a significant effect on the mean if the set but has no effect on the median.

الدقة (Precision)

هي مدى تقارب القراءات (النتائج) التي يحصل عليها بنفس الطريقة ونفس الوقت.

The closeness of results that have been obtained in exactly the same way and the same time.

وسوف ندرس لاحقاً ثلاث مصطلحات تستخدم لوصف الدقة لمجموعة من القراءات أو النتائج وهي:
Three terms are widely used to describe the precision of a set of replicate data.

١) الانحراف المعياري ((Standard deviation (S)).

٢) معامل التغير ((Coefficient of variation (CV)).

٣) الانحراف عن الوسط الحسابي ((Deviation from the mean (di)).

ويكون هذا الانحراف بحساب القيمة المطلقة للفرق بين القيمة المعطاة (Xi) والوسط الحسابي (X-) كالتالي:

$$di = |X_i - \bar{X}|$$

الصحة (Accuracy)

هي مدى تقارب القراءات أو القياسات من القيمة الصحيحة أو القيمة المقبولة.
The closeness of the measurement to the true or accepted value.

ونستطيع التعبير عنه بالخطأ المطلق أو النسبي (absolute or relative error)

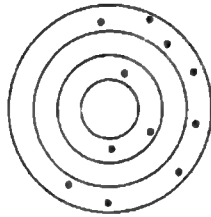
Absolute Error (E)

هو الفرق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية ويكون موجب (Positive) أو سالب (negative)

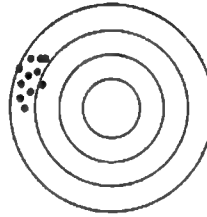
$$E = X_i - X_t$$

X_i = measured value (القيمة المقاسة)

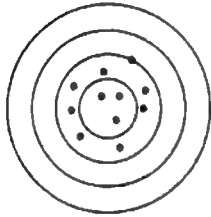
X_t = true value (القيمة الحقيقية)



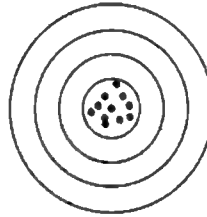
Low accuracy, low precision



Low accuracy, high precision



High accuracy, low precision



High accuracy, high precision

نلاحظ من خلال هذه الرسومات الفرق الواضح بين الدقة (Precision) والصحة (accuracy).

Relative Error (Er) (الخطأ النسبي)

وهو الخطأ المطلق (absolute error) مقسوم على القيمة الحقيقية.

The absolute error divided by the true value.

ونستطيع التعبير عنه كنسبة مئوية (Percent) كالتالي:

$$Er = \frac{X_i - X_t}{X_t} \times 100\%$$

أو بأجزاء من الألف (Parts Per thousand (ppt))

$$Er = \frac{X_i - X_t}{X_t} \times 1000$$

Example:

$$X_t = 20.0$$

$$X_i = 19.8$$

$$\begin{aligned} 1) \quad E &= X_i - X_t \\ &= 19.8 - 20.0 = -0.2 \end{aligned}$$

2)

$$\begin{aligned} Er &= \frac{X_i - X_t}{X_t} \times 100\% \\ &= \frac{19.8 - 20.0}{20.0} \times 100\% = -1\% \end{aligned}$$

OR

$$Er = \frac{19.8 - 20.0}{20.0} \times 1000 = -10 \text{ ppt}$$

أنواع الأخطاء في البيانات التجريبية

Types of Errors in Experimental data

الأخطاء التي تتعرض إليها القيم والنتائج في التجارب العملية متعددة وتنقسم إلى قسمين رئيسيين وهما:

(١) أخطاء محددة أو نظامية

(Systematic or determinate error)

(٢) أخطاء غير محددة أو عشوائية

(Random or indeterminate errors)

وسوف نقوم بدراستها بالتفصيل:

(A) الأخطاء المحددة أو النظامية

(Systematic or determinate errors)

هي أخطاء نظامية تحدث بشكل متكرر ولها قيمة محددة وسبب معروف وتحدث بنفس الطريقة عند إعادة عمل التجربة.

Systematic errors have a definite value and assignable cause and are of the same magnitude for replicate measurements made in the same way.

وتكون هذه الأخطاء في إتجاه واحد (Bias) بحيث تكون سالبة (negative) إذا أدت إلى تقليل النتيجة، أو موجبة (Positive) إذا أدت إلى زيادة النتيجة.



❖ تؤثر بشكل مباشر على صحة النتائج

Affect the accuracy of results

ويوجد عدة مصادر لهذه الأخطاء النظامية (Sources of systematic errors) وهي:

(A) أخطاء آلية (Instrumental errors)

(B) أخطاء الطريقة (method errors)

(C) أخطاء شخصية (Personal errors)

وسوف نقوم بدراستها بالتفصيل:

(A) أخطاء آلية (Instrumental errors)

كل أجهزة القياس المستخدمة هي مصدر للأخطاء النظامية

All measuring devices are potential sources of systematic errors.

ومن الأمثلة على هذه الأجهزة:

١. الماصة Pipet

٢. السحاحة buret

للنواصل مع المؤلف
0795306216

٣. القارورة الحجمية Volumetric flask

٤. المخبر المدرج Graduated cylinder

بحيث تعطي هذه الأجهزة حجم يختلف بشكل بسيط عن الحجم الحقيقي من خلال التدرجات المبينة عليها.

May hold or deliver volumes slightly different from those indicated by their graduations.

٥. الأدوات الكهربائية (Electronic instruments)

التغيير في درجات الحرارة يؤدي إلى تغيير في العناصر الكهربائية وهذا يؤدي إلى حدوث خطأ.

Temperature changes cause variation in many electronic components, which can lead to drifts and error.

وبعض الأجهزة الكهربائية قد يحدث لها تشويش بسبب خطوط الكهرباء والطاقة.

Some instruments are susceptible to noise induces from the alternating current (ac) power lines.



❖ والأخطاء الآلية (Instrumental errors) يمكن الكشف عنها وتصحيحها.

Errors of these types are detectable and correctable.

(B) أخطاء الطريقة (Method Errors)

هذه الأخطاء ناتجة عن الطريقة التحليلية المستخدمة ومنها.

١. بطأ بعض التفاعلات (Slowness of some reactions)
٢. عدم اكتمال بعض التفاعلات (Incompleteness of some species)
٣. عدم استقرار بعض الجزيئات (instability of some species)
٤. عدم اختصاصية معظم المحاليل (non specificity of most reagents)
٥. احتمالية تفاعلات جانبي (Possible occurrence of side reactions)

ومن الأمثلة المشهورة على خطأ الطريقة هي إضافة كمية إضافية صغيرة عند عمل المعايرة الحجمية من المحلول المعاير (titrant) لتغيير لون الكاشف.

A common method in volumetric analysis results from the small excess of reagent required to cause an indicator to undergo the color changes.

❖ ويكون خطأ الطريقة من أصعب الأخطاء النظامية من حيث الكشف عنه وتصحيحه.

Method errors are usually the most difficult to identify and correct.

(C) الأخطاء الشخصية (Personal errors)

معظم القياسات تحتاج إلى تقييم وحكم شخصي

Many measurements require personal judgment

وقد ينتاب هذا الحكم الزلل والخطأ في كثير من الأحيان ومن هذه القياسات التي قد تتطلب حكماً شخصياً هي:

١. تحديد موقع المؤشر بين تدريجين.

Estimating the position of a pointer between two scale divisions.

٢. تغيير لون المحلول عند نقطة النهاية في عملية المعايرة.

The color of a solution at the end point in a titration.

٣. قياس مستوى السائل بالماصة أو السحاحة.

The level of a liquid with respect to a graduation in a pipet or buret.

ونستطيع التقليل والتخلص من هذا النوع من الأخطاء عن طريق زيادة الانتباه وإعادة القراءة أكثر من مرة.

تأثير الأخطاء النظامية على النتائج التحليلية

The effect of systematic errors on analytical results

يوجد نوعين من الأخطاء التي قد تتجم عن مصادر الأخطاء النظامية وهي:

(١) أخطاء ثابتة (Constant errors)

(٢) أخطاء طردية (Proportional errors)

(١) الأخطاء الثابتة (Constant errors)

هي أخطاء لا تعتمد على حجم العينة المراد تحليلها

Independent if the size on the sample being analyzed

ويزداد تأثير هذه الأخطاء بنقصان حجم العينة المراد تحليلها.

Becomes more serious as the size of the quantity measured decrease.

وبذلك نستطيع التقليل من تأثير هذا الخطأ بزيادة حجم العينة المراد تحليلها.

وأحد الأمثلة على هذا النوع من الأخطاء هي تأثير كمية الراسب المفقودة بسبب ذوبانها بالمحلول في عمليات التحليل الوزني.

The effect of solubility losses on the results of a gravimetric analysis.

وسوف أذكر مثال لتوضيح تأثير هذا الخطأ

Example:

Suppose that 0.50 mg of precipitate is lost as a result of being washed with 200 mL of wash liquid. If the precipitate weighs 500 mg, the relative error due to solubility lost is – $(0.50/500) \times 100\% = -0.1\%$ Loss of the same quantity from 50 mg precipitate results in a relative error of - 0.1%.

افترض أنه يوجد لدينا (0.5 mg) من الراسب فقد نتيجة غسل الراسب بمحلول غسيل بحجم (200 ml)، فإذا كان وزن الراسب يساوي (500 mg) فإن نسبة الخطأ الناتج عن فقدان جزء من الراسب في عملية الذوبان هي:

$$-\frac{0.50}{500} \times 100\% = -0.1\%$$

سبب الإشارة السالبة
هو الخسارة

وإذا كانت نفس الكمية المفقودة من راسب وزنه (50 mg) فسوف ينتج خطأ نسبي مقدراه:

$$-\frac{0.50}{50} \times 100\% = -1.0\%$$

❖ نلاحظ أنه مع ازدياد حجم العينة قلت نسبة الخطأ.

❖ عزيزي الطالب مَيِّز بين كمية الخطأ ونسبة الخطأ، في السؤال السابق كانت كمية الخطأ ثابتة أما نسبة الخطأ متغيرة.

٢) الأخطاء الطردية (Proportional errors)

هذه الأخطاء تتناسب طردياً مع حجم العينة فهي تزداد بزيادتها وتنقص بنقصانها.

Proportional errors decrease or increase in proportion to the size of the sample.

ومن الأمثلة عليها هو وجود بعض الشوائب الملوثة للعينة.

Presence of interfering contaminate in the sample.

وهنا تكون نسبة الخطأ ثابتة مع تغيير حجم العينة.

الكشف عن الأخطاء الآلية والأخطاء الشخصية

Detection of systematic instrumental and personal errors.

بعض الأخطاء النظامية الآلية نستطيع إيجادها وتصحيحها بمعايرة الجهاز "ضبطه".

Some systematic instrument errors can be found and corrected by calibration.

ومعظم الأخطاء الشخصية نستطيع التقليل منها بالانتباه والتقييم الذاتي للمحلل.

Most personal errors can be minimized by care and self discipline.

الكشف عن أخطاء الطريقة النظامية

Detetction of systematic method errors

لمعرفة وتقليل أخطاء الطريقة حسب النقاط التالية "سوف أقوم بذكرها فقط دون الشرح للتسهيل على طلابنا الأعزاء"

١. تحليل عينات معيارية (analysis of standard samples)

٢. التحليل المستقل (Independent analysis)

٣. تحديد الخوالي (Blank Dtermination)

بعض المصطلحات الهامة:

الخوالي (Blank)

هو محلول يحتوي المذيب وجميع عناصر المحلول ما عدا المادة المراد تحليلها.

It contains the reagents and solvents used in determination, but no analyte often.

محتوى (matrix)

هو جميع عناصر العينة

Refers to the collection of all the constituents in the sample.

أسئلة عامة على الوحدة

The type of errors that can be detected by hanging the sample size is:

- a. proportional determination errors.
- b. constant determinate errors.
- c. Indeterminate errors.
- d. Gross errors.
- e. All of the above

The correct answer is (b)

الوحدة الرابعة

Chapter Four

الأخطاء العشوائية في الكيمياء التحليلية

Random Errors in Chemical Analysis

الأخطاء العشوائية في الكيمياء التحليلية

Random Errors in Chemical Analysis

هي أخطاء عشوائية وغير محددة موجودة في جميع القياسات ولا نستطيع حذفها بشكل نهائي وهي مصدر عدم الدقة في القياسات، ويكون لها العديد من المصادر مجهولة الهوية ويستحيل قياسها منفردة لأنها صغيرة جداً ونقوم بتقييمها ومعالجتها بطرق إحصائية.

Random or indeterminate errors exist in every measurement, they can never be totally eliminated and are often the major source of uncertainty in a determination random errors are caused by the many uncontrollable variables, it is usually impossible to measure them because most are so small that they cannot be detected individually, we use statistical methods to treat it.

مصادر الأخطاء العشوائية (Random errors sources)

دائماً يكون الخطأ العشوائي صغير وغير قابل للكشف "small
and undetectable" لكن عند وجود أكثر من خطأ عشوائي فهذا يؤدي إلى
عدم دقة في القراءة قابلة للكشف "Produce a detectable"
."random error

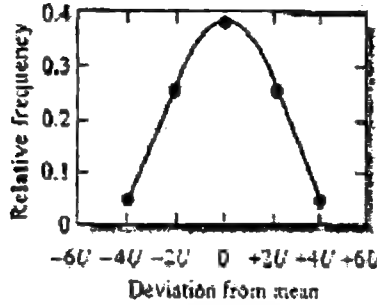
ولتوضيح هذه الفكرة بشكل أفضل، سوف نفترض أنه يوجد أربعة أخطاء عشوائية متساوية القيمة وهي (U_1, U_2, U_3, U_4) وقد تعطي هذه القراءات قيمة أعلى من القيمة المطلوبة وبذلك تكون (+U) أو أقل من القيمة المطلوبة، وبذلك تكون (-U).

وهذا الجدول يمثل جميع الاحتمالات الممكنة ونسب حدوثها.

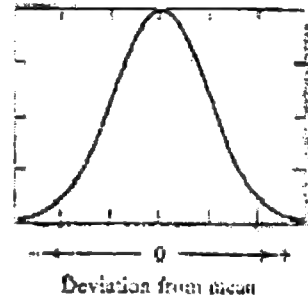
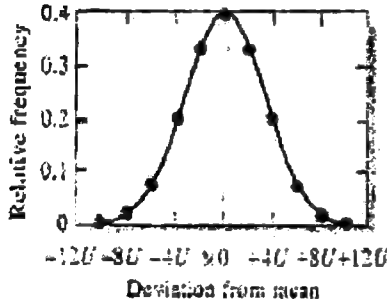
Possible Combinations of four Equal-Sized Uncertainties

<i>Combinations of Uncertainties</i>	<i>Magnitude Of Random Error</i>	<i>Number of Combinations</i>	<i>Relative Frequency</i>
+ $U_1 + U_2 + U_3 + U_4$ - $U_1 + U_2 + U_3 + U_4$ + $U_1 - U_2 + U_3 + U_4$	+ 4U	1	1/16 = 0.0625
+ $U_1 + U_2 - U_3 + U_4$ + $U_1 + U_2 + U_3 - U_4$ - $U_1 - U_2 + U_3 + U_4$ + $U_1 + U_2 - U_3 - U_4$ + $U_1 - U_2 + U_3 - U_4$	+ 2U	4	4/16 = 0.250
- $U_1 + U_2 - U_3 + U_4$ - $U_1 + U_2 + U_3 - U_4$ + $U_1 - U_2 - U_3 + U_4$ + $U_1 - U_2 - U_3 - U_4$ - $U_1 + U_2 - U_3 - U_4$	0	6	6/16 = 0.375
- $U_1 - U_2 + U_3 - U_4$ - $U_1 - U_2 - U_3 + U_4$	- 2U	4	4/16 = 0.250
- $U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	- 4U	1	1/16 = 0.0625

ومن خلال هذا الجدول نستطيع الحصول على هذا الرسم البياني والذي نطلق عليه اسم (منحنى الخطأ الطبيعي or normal error curve or منحنى غاوس (Gaussian curve)



وكما زاد عدد الأخطاء (Random errors) أصبحت الرسمة أكثر إتضاحاً.



ونستطيع تعريف منحنى غاوس (Gaussian curve) أو منحنى الخطأ الطبيعي (normal error curve) على أنه منحنى يمثل توزيع متماثل للبيانات حول الوسط الحسابي عند وجود عدد غير محدود من البيانات.

A curve that shows the symmetrical distribution of data around the mean of an infinite set of data.

المعالجة الإحصائية للأخطاء العشوائية

Statistical Treatment of random errors

عن طريق الطرق الإحصائية التي سنتعلمها لاحقاً، بالإمكان تحديد درجة الثقة للبيانات والمقارنة بين بعضها البعض من حيث دقتها، والحكم على القراءات والتخلص من الشاذ منها.

ولكن هذه الطرق لا تستطيع التخلص من الأخطاء العشوائية وإنتاج بيانات أفضل.

جمهور البيانات وعالم البيانات

Population and sample of data

عند إجراء المعالجة الإحصائية فلا بد من وجود مجموعة من البيانات (Data) للتعامل معها.

وكما زاد عدد هذه البيانات كلما كانت النتائج أفضل.

ويوجد نوعين من البيانات المتعامل معها.

١. جمهور البيانات (Population of Data)

ونطلق هذا الاسم عند وجود عدد كبير من البيانات "عادة يكون أكثر من 20" ومن خلال هذا العدد الكبير فإننا نستطيع الحصول على المعايير الإحصائية التالية:

(A) الوسط الحساب الجماهيري (μ) Population mean

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$$

"N > 20"

وقد نطلق عليه أيضاً اسم الوسط الحسابي الحقيقي
N = عدد البيانات.

(B) الانحراف المعياري الجماهيري (σ) Population standard deviation

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N}}$$

ومن خلال هذا الانحراف المعياري نستطيع الحكم على دقة
(Precision) البيانات الموجودة.

(C) عينة البيانات Sample of Data

في معظم التجارب والقياسات لا نستطيع توفير عدد كبير من
البيانات، لكننا نقوم بالحصول على عدد قليل من هذه البيانات
(20 >) مع مراعاة تعديل المعايير الاحصائية لتتلاءم مع هذا العدد
الصغير من البيانات.

والمعايير الاحصائية التي نستطيع الحصول عليها من عينة البيانات كما فعلنا سابقاً مع جمهور البيانات وهي:

١. الوسط الحسابي للعينة (X̄) sample mean

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad "N < 20"$$

٢. الانحراف المعياري للعينة (S) Sample standard deviation

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

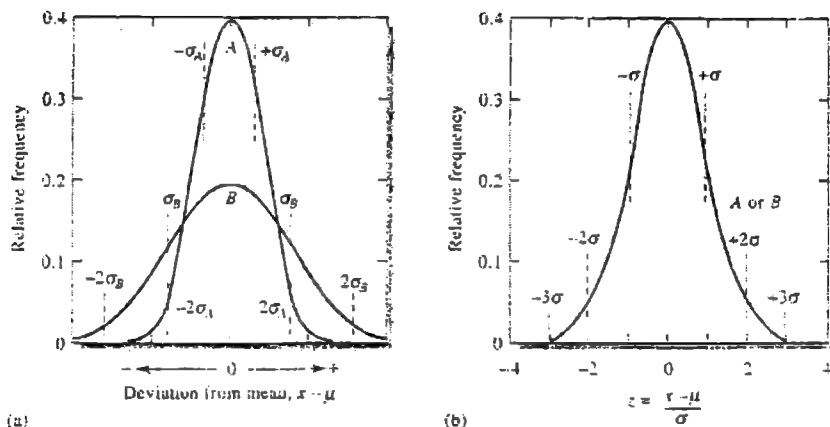
وبالأمكان أيضاً استخدام هذا القانون:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N X_i^2 - \left(\frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \right)^2}{N - 1}}$$

وهذا القانون يسهل على الطلاب الحساب بالآلة الحاسبة (Calculator)

N-1 = وهو ما نطلق عليه اسم عدد درجات الحرية (number of degrees of freedom)

❖ وكلما زاد عدد البيانات فإن (\bar{X}) تقترب من (μ) و (S) تقترب من (σ)
والرسومات التالية توضح هذه النقطة



❖ كل حساباتنا في هذا الجزء من المادة سوف تعتمد على (\bar{X}, S) وليس على (σ, μ)

Example:

The following results were obtained in the replicate determination of the lead content of a blood sample 0.752, 0.756, 0.752, 0.751 and 0.760 ppm Pb. Calculate the mean and the standard deviation of this set of data.

في البيانات التالية قمنا بتحديد تركيز الرصاص في عينات للدم وكانت كالتالي 0.752, 0.756, 0.752, 0.751 , 0.760 (ppm Pb) احسب الوسط الحسابي والانحراف المعياري لهذه المجموعة من البيانات

Sample	X_i	X_i^2
1	0.752	0.565504
2	0.756	0.571536
3	0.752	0.565504
4	0.751	0.564001
5	<u>0.760</u>	<u>0.577611</u>
$\sum X_i = 3.771$		$\sum X_i^2 = 2.844145$

Solution:

بما أنه يوجد لدينا عدد صغير من البيانات (> 20) فإننا سنقوم بحساب σ , (X^-)

$$a) X^- = \frac{0.752 + 0.756 + 0.752 + 0.751 + 0.760}{5} = 0.754 \text{ ppm}$$

b)

لحساب (S) لابد من عمل الجدول التالي لتسهيل عملية الحل:

X_i	$(X_i - X^-)$	$(X_i - X^-)^2$
0.752	-2×10^{-3}	4×10^{-6}
0.756	2×10^{-3}	4×10^{-6}
0.752	-2×10^{-3}	4×10^{-6}
0.751	-3×10^{-3}	9×10^{-6}
<u>0.760</u>	6×10^{-3}	<u>3.6×10^{-5}</u>
$X^- = 0.754$	$\sum_{i=1}^N (X_i - X^-)^2 = 5.7 \times 10^{-5}$	

$$\Rightarrow S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

$$S = \sqrt{\frac{5.7 \times 10^{-5}}{(5-1)}} = 0.00377 \text{ ppm}$$

$$\approx 0.004 \text{ ppm}$$

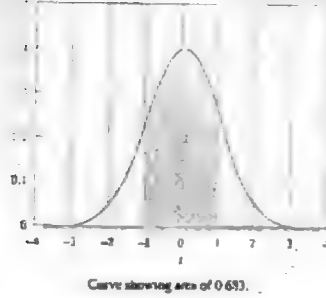
لنتوافق مع الأرقام العشرية للقراءات
وهي ثلاث أرقام بعد الفاصلة العشرية

مميزات منحنى غاوس Properties of Gaussian Curve

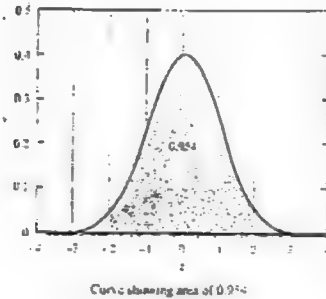
١. يتميز المنحنى بنقطة قصوى (maximum) تمتلك أكبر عدد من البيانات ويكون الخطأ عندها يساوي صفر.
٢. تماثل المنحنى (symmetry) حول هذه النقطة بحيث يكون الجزء الأيمن للمنحنى مشابه للجزء الأيسر.
٣. كلما زادت كمية الخطأ بالاتجاه الموجب أو السالب فإن عدد البيانات يكون صغير جداً "تتأقص أسي"

❖ إذا أخذنا المنطقة المحصورة بين $(\pm\sigma)$ تحت منحنى غاوس نلاحظ أنها تمثل ما نسبته 68.3% أي أن نسبة وجود القيمة الحقيقية في هذه الفترة هو 68.3%.

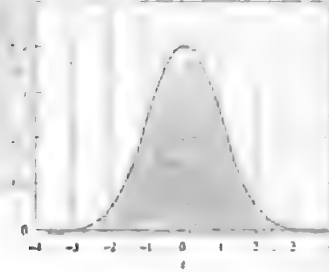
مفتاح الإبداع للعلوماء التحليلية



ولو أخذنا المنطقة المحصورة ($\pm 2\sigma$) تحت منحنى غاوس نلاحظ أنها تمثل ما نسبته 95.5%، أي أن نسبة وجود القيمة الحقيقية في هذه الفترة هو 95.5%.



و($\pm 3\sigma$) تمثل ما نسبته 99.7% وهكذا



Curve's covering area of 0.997

نلاحظ أن تأثير الزيادة في قيمة (σ) لم يعد له تأثير كبير من حيث الزيادة في المساحة تحت المنحنى (area under the curve).

الانحراف المعياري التجميعي

Pooled Standard Deviation (S_{pooled})

نعلم أنه كلما زادت عدد البيانات فإن قيمة (S) تقترب من (σ) وبذلك تكون القيمة أدق.

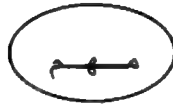
لكن أخذ عدد كبير من العينات يكون فيه مشقة في معظم الأحيان، لذلك سوف نقوم بحساب الانحراف المعياري التجميعي (S_{pooled}) والذي يتساوى في قيمته مع (σ) تقريباً.

وذلك بأخذ مجموعة من العينات وحساب الوسط الحسابي لكل واحدة منهم، ثم إيجاد مجموع الفرق التربيعي للبيانات والوسط الحسابي والتعويض في هذه المعادلة

$$S_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (X_i - \bar{X}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (X_j - \bar{X}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (X_k - \bar{X}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots N_i}}$$

N_1, N_2, N_3 تمثل عدد بيانات المجموعة الأولى والثانية والثالثة وهكذا، (N_i) تمثل عدد المجموعات.

Example:



Calculate a poold estimate of the standard deviation for the method:

Time	Glucose Concentration, mg/L	Mean Glucose, mg/L \bar{X}	Sum of Squares of Deviation from mean $\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2$	Standard Deviation
Month 1	1108, 1122, 1075, 1099, 1115, 1083, 1100	1100.3	1687.43	16.8
Month 2	992, 975, 1022, 1001, 991	996.2	1182.80	17.2
Month 3	788, 805, 779, 822, 800	798.8	1086.80	16.5
Month 4	799, 745, 750, 774, 777, 800, 758	771.9	2950.86	22.2

احسب الانحراف المعياري التجميعي لمجموعة الأرقام التالي وحدد الانحراف المعياري لهذه الطريقة.

Solution:

$$S_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{1687.43 + 1182.80 + 1086.80 + 2950.86}{7 + 5 + 5 + 7 - 4}}$$

$$S_{\text{pooled}} = 18.58 \approx 19 \text{ mg/L}$$

تفاوت البيانات والقياسات الأخرى للدقة

Variance and other measure of precision

كما مرّ معنا سابقاً فإن الإنحراف المعياري (S) يستخدم للتعبير عن مدى دقة البيانات (Precision) والآن سوف أذكر ثلاث مصطلحات أخرى للتعبير عن الدقة وهي:

١. تفاوت البيانات (Variance)

$$\text{Variance} = S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}$$

حفظ

والفائدة من استخدام (S^2) بدل (S) هو أن الـ variance تجميعي في كثير من الحالات.

The advantage of using variance is that are additive in many situations.

٢. الانحراف المعياري النسبي

Relative standard deviation (S_r) (RSD)

$$RSD = S_r = \frac{S}{\bar{X}}$$

حفظ

ونستطيع جعله بوحدة جزء بالآلف (ppt) وذلك بضربه بـ 1000

$$RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 1000 \quad \text{ppt}$$

٣. معامل التغير (CV)

Coefficient of variation

$$RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

❖ يوجد مصطلح سوف نحتاجه في كثير من الحالات وهو ما نطلق عليه
إتساع البيانات (spread or range) أو مدى البيانات والذي يرمز له
بالرمز (w) ويكون الفرق بين أكبر وأصغر قيمة في النتائج.

Example:

For the set of data with ($S=0.0038$) and ($\bar{X}=0.754$) for these data (0.752, 0.756, 0.752, 0.751, 0.760). Calculate:

- a) The variance
- b) the relative standard deviation in parts per thousand
- c) the coefficient of variation
- d) the spread

Solution:

$$a) S^2 = (0.0038)^2 = 1.4 \times 10^{-5}$$

$$b) RSD = \frac{0.0038}{0.0754} \times 1000 = 5.0 \text{ ppt}$$

$$c) CV = \frac{0.0038}{0.754} \times 100\% = 0.50\%$$

$$d) w = 0.760 - 0.751 = 0.009 \text{ ppm}$$

الأرقام المعنوية والحسابات المتعلقة بها

"Significant figures and calculations"

الأرقام المعنوية (Significant figures) (SF):

كيفية حساب الأرقام المعنوية لعدد:

(١) الأرقام "عدا الصفر" تحسب كأرقام معنوية "1, 2, 3,".

(٢) الأصفار على يسار العدد لا تحسب.

Example:

a) 0.0003

(1 SF)

b) 0.042

(2 SF)

٣) الأصفار على يمين العدد وبين الأعداد تحسب.

Example:

a) 0.300

(3 SF)

b) 0.4020

(4 SF)

٤) القوى (10^x) لا تدخل في حسابات الـ SF.

Example:

a) 3.6×10^7

(2 SF)

b) 4.00×10^{-4}

(3 SF)

Sample exercise:

Give the no. of significant figures for each of the following results?

أعط عدد الأرقام المعنوية لكل من النتائج التالية؟

a) 0.0105

b) 0.050080

c) 8.050×10^{-3}

Solution:

a) 0.0105
3 SF

b) 0.050080
5 SF

c) 8.050 $\times 10^{-3}$
4 SF

Example:

The number of significant figures in the measurement
0.0023010

a) 3

b) 4

c) 6

d) 5

e) 7

Solution:

الاصفر على يسار العدد لا تحسب

0.0023010

5 significant figures

Example:

How many significant figures are there in 0.04803

a) 6

b) 4

c) 7

d) 5

e) 8

Solution:

0.04803

الاصفار على يسار العدد لا تحسب = 4 Significant figures

Example:

The number of significant figures in the measurement 0.002030 is:

a) 8

b) 6

c) 4

d) 7

e) 5

Solution:

0.002030

no. of significant figures = 4

Example:

The correct number of significant figures in the measurement (0.02060400) is:

a) 4

b) 3

c) 6

d) 5

e) 7

Solution:

0.02060400

no. of significant figures = 7.

Example:

The number of significant figures in the following number 103.00100 is:

a) 6

b) 8

c) 7

d) 4

e) 5

Solution:

103.00100

No. of significant figures = 8

(d) "No. of Decimals" الأرقام العشرية

هي الأرقام التي تقع بعد الفاصلة العشرية (Decimal point) مهما كانت هذه الأرقام.

Example:

b) 36.2

d = 1

d) 3.6×10^{-4}

= 0.00036

d = 5

↑
يجب تحويل القوى إلى عدد عشري

وذلك بتحريك النقطة العشرية ٤

خانات إلى اليسار

a) 0.030

d = 3

c) 42

d = 0

عملية التقريب:

(١) إذا جاء بعد الرقم المطلوب عدد أكبر من ٥ نقوم بزيادة واحد للرقم.

Example:

a) $2.5 = \underline{2.4} \ 6$

b) $0.004 = \underline{0.003} \ 7$

(٢) إذا جاء بعد الرقم المطلوب أقل من ٥ يبقى الرقم كما هو

Example:

a) $32.6 = \underline{32.6} \ 4$

b) $0.472 = \underline{0.472} \ 4$

(٣) إذا جاء بعد الرقم المطلوب، الرقم (٥) فإننا ننظر إلى الرقم الذي يأتي بعد الـ (٥) فإذا كان:

(A) فردي (odd) يبقى الرقم كما هو:

$3.4 = \underline{3.4}53$

$0.02 = \underline{0.02}57$

(B) زوجي (even) نضيف عدد واحد للرقم

$11.7 = \underline{11.6}52$

$0.5 = \underline{0.4}58$

الحسابات (Calculations):

(١) في عمليتي الجمع والطرح نركز على الأرقام العشرية "Decimal no." بحيث تكون الأرقام العشرية للجواب مساوية لأقل رقم عشري بالحسابات بعد عملية التقريب.

Example:

$$\text{a) } \begin{array}{ccccc} \underline{3.67} & - & \underline{2.8} & = & \underline{0.87} & \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} & = 0.9 \\ d=2 & & d=1 & & d=1 & & \end{array}$$

$$\text{b) } \begin{array}{ccccc} 32 & + & \underline{4.74} & = & 36.74 & \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} & = 37 \\ d=0 & & d=2 & & d=0 & & \end{array}$$

$$\text{c) } \begin{array}{ccccccc} \underline{2.74} & + & \underline{3.1} & - & \underline{1.682} & = & \underline{4.158} & \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} & = 4.2 \\ d=2 & & d=1 & & d=3 & & d=1 & & \end{array}$$

(٢) في عمليتي الضرب والقسمة يكون الـ (SF) للجواب مساوياً لأقل (SF) بالحسابات "بعد عملية التقريب"

Example:

$$\text{a) } \begin{array}{ccccc} \underline{3.6} & \times & \underline{0.241} & = & \underline{0.8676} & \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} & = 0.87 \\ sf=2 & & sf=3 & & sf=2 & & \end{array}$$

$$\text{b) } \frac{\overset{sf=3}{0.0821} \times \overset{sf=2}{0.63}}{\underset{sf=1}{0.02}} = \underset{sf=1}{0.25861} \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} = 0.3$$

٣) إذا وجدت أقواس بالحسابات يجب فك الأقواس بحل ما بداخلها.

Example:

$$\frac{(8.26 - 0.3)(3.10 + 2.237)}{0.64}$$

Solution:

نقوم بفك ما بداخل الأقواس أولاً.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{a) } 8.\underline{26} & - & 0.\underline{3} & = & 7.\underline{96} & \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} & = 8.0 \\ d=2 & & d=1 & & d=1 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{b) } 3.\underline{10} & + & 2.\underline{237} & = & 5.\underline{337} & \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} & = 5.34 \\ d=2 & & d=3 & & d=2 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} \text{c) } \frac{\overset{sf=2}{8.0} \times \overset{sf=3}{5.34}}{\underset{sf=2}{0.64}} & = & \frac{66.75}{sf=2} & = & 67 \end{array}$$

Example:

$$\frac{(5 - 3.67) (0.03 + 0.4)}{2.612 \times 10^{-4}}$$

Solution:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{a) } \underline{5} & - & 3.\underline{67} & = & 1.33 & \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} & = 1 \\ d=0 & & d=2 & & d=0 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{b) } \underline{0.03} & + & \underline{0.4} & = & \underline{0.43} & \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} & = 0.4 \\ d=2 & & d=1 & & d=1 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{c) } \frac{\overset{\text{sf}=1}{1} \times \overset{\text{sf}=1}{0.4}}{2.612 \times 10^{-4}} & = & \frac{1.531 \times 10^3}{\text{sf}=1} & \xrightarrow[\text{التقريب}]{\text{بعد}} & 2 \times 10^3 & & \end{array}$$

Example:

Perform the following calculation and give the answer rounded to the correct number of significant figures:

$$(13.31 + 1.35) \times 6.525$$

$$\text{a) } 95.6565 \quad \text{b) } 95.657 \quad \boxed{\text{c) } 95.66} \quad \text{d) } 85.7 \quad \text{e) } 96$$

Solution:

نقوم بحل السؤال على خطوتين

$$\text{A) } 13.\underline{31} + 1.\underline{35} = 14.\underline{66}$$

2 decimal 2 decimal 2 decimal (نأخذ الأقل)

$$\text{B) } \frac{14.66}{4 \text{ sf}} \times \frac{6.525}{4 \text{ sf}} = \frac{95.6565}{\text{(نأخذ الأقل)}} = 95.66$$

(بعد التقريب)

Example:

Perform the following calculation and report the answer to the correct number of significant figures:

$$0.3620 (12.311 + 62.11)$$

- a) 26.9 b) 34.2 c) 27 **d) 26.94** e) 26.936

Solution:

نقوم بهذه العملية على خطوتين

$$0.3620 (12.311 + 62.11)$$

$$\text{a) } \frac{12.311}{3 \text{ decimal}} + \frac{62.11}{2 \text{ decimal}} = \frac{74.421}{\text{بعد التقريب}}$$

$$= \frac{74.42}{2 \text{ decimal}}$$

$$\text{b) } \frac{0.3620}{4 \text{ sf}} \times \frac{74.42}{4 \text{ sf}} = \frac{26.9404}{\text{بعد التقريب}}$$

$$= 26.94 \quad \text{(نأخذ الأقل)}$$

Example:

Perform the following calculation and give the answer rounded to the proper number of significant figures:

$$\frac{119.36 - 111.2}{6.46} =$$

- a) 1.26 b) 1.2 c) 1.263 d) 1.2632 **e) 1.3**

Solution:

$$\frac{119.36 - 111.2}{6.46}$$

a) $119.36 - 111.2 = \underline{8.16} \approx 8.2$

2 decimal 1 decimal 1 decimal

نأخذ الأصغر

b) $\frac{8.2}{6.46} = 1.269 \approx 1.3$

2 sf 2 sf 3 sf

Example:

Carry out the following computation and report the answer to the correct number of significant figures 2.58 (3 + 9.126)

- a) 30.960 b) 30.9 **c) 31** d) 30.96 e) 31.0

Solution:

$$2.58 \times (3 + 9.126)$$

$$\text{a) } \underline{3} + \underline{9.126} = \underline{12.126}$$

zero decimal 3 decimals

نأخذ الأصغر $\approx \underline{12} \rightarrow$ zero decimal

$$\text{b) } \underline{2.58} \times \underline{12} = 30.96$$

3 sf 2sf بعد التقريب

$$\approx 31$$

2sf

الأرقام المعنوية في اللوغاريتمات وعكس اللوغاريتمات

Significant figures in logarithms and anti logarithms

١. يجب أن يكون عدد الأرقام المعنوية (sf) للأرقام داخل اللوغاريتم مساوياً

للأرقام العشرية (d) في الجواب

In a logarithms of a number, keep as many digits to the right of the decimal point as there are significant figures in the original number.

Example:

$$\text{Log } \underline{3.21} \times 10^3 = \underline{3.50651} \xrightarrow[\text{بعد التقريب}]{\text{بعد}} 3.506$$

Sf=3 d=3

$$\text{Log } \underline{2.000} \times 10^{-5} = \underline{-4.69897} \xrightarrow[\text{بعد التقريب}]{\text{بعد}} 4.6990$$

Sf=4 d=4

٢. في حالة عكس اللوغاريتم، يكون عدد الأرقام المعنوية (sf) للجواب مساوياً لعدد الأرقام العشرية (d) داخل عكس اللوغاريتم.

In anti logarithm of a number, keep as many digits as there are digits to the right of the decimal point in the original number.

Example:

$$\text{Anti log } 16.\underline{71} = \underline{5.1286} \times 10^{16} \xrightarrow[\text{بعد التقريب}]{\text{بعد}} 5.1 \times 10^{16}$$

d=2 sf=2

Example:

$$\text{Anti log } \underline{3.416} = \underline{2.6062} \times 10^3 \xrightarrow[\text{بعد التقريب}]{\text{بعد}} 2.61 \times 10^3$$

d=3 sf=3

Example:

Round the following answers so that only significant digits are retained:

(a) $\log 4.000 \times 10^{-5} = -4.3979400$

(b) $\text{antilog } 12.5 = 3.162277 \times 10^{12}$

Solution:

(a)

$$\log \frac{4.000}{sf=4} \times 10^{-5} = -4.3979400 \xrightarrow[\text{بعد التقريب}]{} -4.3979 \quad d=4$$

(b)

$$\text{Anti log } 12.5 = \frac{3.162277}{d=1 \quad sf=4} \times 10^{12} \xrightarrow[\text{بعد التقريب}]{} 3 \times 10^{12}$$

الانحراف المعياري للنتائج الحسابية

Standard Deviation of calculated results

في حال إجراء عمليات حسابية لمجموعة من القيم التي تمتلك إنحراف معياري (S) فلا بد من معرفة الانحراف المعياري لنتيجة تلك الحسابات، وطريقة إيجاد هذا الانحراف تعتمد على نوع العملية الحسابية التي قمنا بها وسوف أذكرها بالترتيب.

للواصل مع المؤلف

0795306216

(١) الانحراف المعياري للجمع والطرح

Standard deviation of a sum or difference

$$y = a (\pm S_a) + b (\pm S_b) - c (\pm S_c)$$

$$\Rightarrow \boxed{S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2}} \quad \text{حفظ}$$

Example:

$$y = 0.50 (\pm 0.02) + 4.10 (\pm 0.03) - 1.97 (\pm 0.05)$$

$$y = 2.63 (\pm 5y)$$

لاحظ عزيزي الطالب أن عدد الأرقام العشرية للانحراف المعياري يجب أن يكون مساوياً له في القيمة المعطاة

Example:

$$4.10 (\pm 0.03)$$

$$\begin{array}{cc} \swarrow & \swarrow \\ d=2 & d=2 \end{array}$$

$$S_y = \sqrt{(S_a)^2 + (S_b)^2 + (S_c)^2}$$

$$S_y = \sqrt{(0.02)^2 + (0.03)^2 + (0.05)^2}$$

$$= 0.0616 \approx 0.06 \quad \swarrow \\ d=2$$

$$\Rightarrow 2.63 (\pm 0.06)$$

(٢) الانحراف المعياري للضرب أو القسمة

Standard deviation of a Product or Quotient

$$y = \frac{a(\pm S_a) \times b(\pm S_b)}{c(\pm S_c)}$$

$$\Rightarrow \frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2}$$

حفظ

Example:

$$\frac{4.10(\pm 0.02) \times 0.0050(\pm 0.0001)}{1.97(\pm 0.04)} = 0.010406(\pm S_y)$$

$$\Rightarrow \frac{S_y}{0.010406} = \sqrt{\left(\frac{0.02}{4.10}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{0.0050}\right)^2 + \left(\frac{0.04}{1.97}\right)^2}$$

$$\Rightarrow S_y = 0.000301$$

$$\Rightarrow 0.010406(\pm 0.000301)$$

Example:

Calculate the standard deviation of the result of:

مهم جداً

$$\frac{[14.3(\pm 0.2) - 11.6(\pm 0.2)] \times 0.050(\pm 0.001)}{[820(\pm 10) + 1030(\pm 5)] \times 42.3(\pm 0.4)} = 1.725(\pm ?) \times 10^{-6}$$

Solution:

قوم بحل ما في داخل الأقواس أولاً

$$a) 14.3 (\pm 0.2) - 11.6 (\pm 0.2) = 2.7 (\pm ?)$$

بما أنها عملية طرح

$$\Rightarrow Sy = \sqrt{(0.2)^2 + (0.2)^2} = 0.283$$

$$b) 820 (\pm 10) + 1030 (\pm 5) = 1950 (\pm ?)$$

$$\Rightarrow Sy = \sqrt{(10)^2 + (5)^2} = 11.18$$

نلاحظ عزيزي الطالب عدم اهتمامنا بالأرقام المعنوية أو العشرية، اهتمامنا بها يكون في الناتج النهائي.

بعد فك الأقواس أصبحت المعادلة كالتالي:

$$\frac{2.7 (\pm 0.283) \times 0.050 (\pm 0.001)}{1950 (\pm 11.18) \times 42.3 (\pm 0.4)} = 1.725 (\pm ?) \times 10^{-6}$$

$\approx 1.7 (\pm ?) \times 10^{-6}$

Diagram showing significant figures (sf) for each value:

- 2.7: 2 sf
- 0.050: 2 sf
- 1950: 4 sf
- 42.3: 3 sf
- 1.725: 2 sf

$$\Rightarrow \frac{Sy}{1.725 \times 10^{-6}} = \sqrt{\left(\frac{0.283}{2.7}\right)^2 + \left(\frac{0.001}{0.050}\right)^2 + \left(\frac{11.18}{1950}\right)^2 + \left(\frac{0.4}{42.3}\right)^2}$$

$$\Rightarrow Sy = 0.185 \times 10^{-6} \approx 0.2 \times 10^{-6}$$

مفتاح الإبداع للكيمااء التحليلية

وبالاعتماد على الأرقام المعنوية للأرقام في المعادلة
يجب أن يمتلك الناتج رقمين معنويين (2 sf)، وكما تعملنا يجب أن يكون عدد
الأرقام العشرية لـ (Sy) مساوياً للأرقام العشرية في الجواب
$$= 1.7 (\pm 0.2) \times 10^{-6}$$

(٣) الانحراف المعياري في حسابات القوى

Standard deviation in Exponential calculations

$$y = a^x$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{S_y}{y} = x \left(\frac{S_a}{a} \right)}$$

حفظ

Example:

The standard deviation in measuring the diameter d of a sphere is ± 0.02 cm. what is the standard deviation in the calculated volume V of the sphere if $d=2.15$ cm?

إذا كان الانحراف المعياري لقياس قطر الكرة هو ± 0.02 cm، ما هو
الانحراف المعياري في الحجم المحسوب للكرة، إذا كان قطرها يساوي
 $d=2.15$ cm

Solution:

نتذكر قانون حساب حجم الكرة كالتالي:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$r = \text{radius (نصف القطر)}$

$$r = \frac{d}{2} = \frac{2.15}{2}$$

$$\Rightarrow V = \frac{4}{3} \times 3.14 \left(\frac{2.15 (\pm 0.02)}{2} \right)^3 = 5.20 (\pm ?) \text{ cm}^3$$

$$\Rightarrow \frac{S_v}{V} = 3 \frac{sd}{d}$$

$$\frac{S_v}{5.20} = 3 \frac{0.02}{2.15} \Rightarrow S_v = 0.145 \approx 0.1$$

وبالاعتماد على الأرقام المعنوية والعشرية كما مر معنا سابقاً

$$\Rightarrow V = 5.2 (\pm 0.1) \text{ cm}^3$$

Example:

The solubility product K_{sp} for the silver salt is $4.0 (\pm 0.4) \times 10^{-8}$. the molar solubility of AgX in water is:

$$\text{Solubility} = (K_{sp})^{1/2} = (4.0 \times 10^{-8})^{1/2} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

What is the uncertainty in the calculated solubility of AgX in water?

4.0 ثابت حاصل ضرب الذائبية لأملاح الفضة (AgX) هو $4.0 (\pm 0.4) \times 10^{-8}$ ، الذائبية المولارية لـ (AgX) هي:

Solution:



$$\Rightarrow K_{sp} = [\text{Ag}^{+}] [\text{X}^{-}]$$

$$\text{Solubility} = [\text{Ag}^{+}] = [\text{X}^{-}] = y$$

$$\Rightarrow K_{sp} = (y) \cdot (y)$$

$$\Rightarrow K_{sp} = (y)^2$$

$$\Rightarrow y = \sqrt{K_{sp}} = (K_{sp})^{\frac{1}{2}}$$

$$y = (4.0 \times 10^{-8})^{\frac{1}{2}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M } (\pm?)$$

$$\frac{S_y}{y} = X \left(\frac{S_a}{a} \right)$$

$$\frac{S_y}{2.0 \times 10^{-4}} = \frac{1}{2} \left(\frac{0.4}{4} \right) \Rightarrow S_y = 0.1 \times 10^{-4}$$

10^{-8} موجودة في كل من البسط والمقام لذلك حذفناها لتسهيل الحل

$$\Rightarrow 2.0(\pm 0.1) \times 10^{-4}$$

(٤) الانحراف المعياري للوغاريتم وعكس اللوغاريتم

Standard deviations of logarithms and anti logarithms

a) $y = \log a$

$$\Rightarrow S_y = 0.434 \frac{S_a}{a}$$

حفظ

b) $y = \text{anti log } a$

$$\Rightarrow \frac{S_y}{y} = 2.303 S_a$$

حفظ

Example:

Calculate the absolute standard deviations of the results of the following calculations.

a. $y = \log [2.00(\pm 0.02) \times 10^{-4}] = -3.6990 \pm ?$

b. $y = \text{antilog } [1.200(\pm 0.003)] = 15.849 \pm ?$

c. $y = \text{antilog } [45.4 (\pm 0.3)] = 2.5119 \times 10^{45} \pm ?$

احسب الانحراف المعياري لنتائج الحسابات التالية

Solution:

$$y = \log [2.00(\pm 0.02) \times 10^{-4}] = -3.6990 \pm ?$$

$$S_y = 0.434 \left(\frac{0.02}{2.00} \right) = 0.004$$

لم أكتب 10^{-4} لأنها
تُلغى بعضها البعض

$$\Rightarrow -3.699(\pm 0.004)$$

$$b) y = \text{anti log } [1.200(\pm 0.003)] = 15.849 \pm ?$$

$$\frac{S_y}{15.849} = 2.303 \times (0.003)$$

$$\Rightarrow S_y = 0.11$$

$$\Rightarrow 5.8 (\pm 0.1)$$

$$c) y = \text{anti log } [45.4 (\pm 0.3)] = 2.5119 \times 10^{45} \pm ?$$

$$\frac{S_y}{2.5119 \times 10^{45}} = 2.303 \times (0.3)$$

$$\Rightarrow S_y = 1.7 \times 10^{45}$$

بعد التعديل حسب الأرقام المعنوية والعشرية

$$\Rightarrow 3 (\pm 2) \times 10^{45}$$

فترات الثقة (CI) Confidence interval

بسبب وجود عدد كبير من القراءات في معظم التجارب فإننا لا نستطيع تحديد قيمة الوسط الحسابي الحقيقي (μ) بواسطة العمليات الإحصائية (Statistical) نستطيع تحديد فترة (interval) حول الوسط الحسابي التجريبي (\bar{X}) نستطيع أن نتوقع (μ) خلالها بدرجة احتمالية معينة، هذه

لفترة ضمن حدود يطلق عليها اسم فترة الثقة (Confidence interval)
ضمن حدود يطلق عليها اسم حدود الثقة (Confidence limits).

Example:

99% هي احتمالية وجود (μ) ضمن الفترة $7.25\% \pm 0.15\%$

هذه الجملة تعني أنه بنسبة 99% نستطيع إيجاد القيمة الحقيقية للوسط

تحتسabi (μ) داخل الفترة

$$(7.10\% - 7.40) \Leftarrow ((7.25\% - 0.15\%) - (7.25\% + 0.15\%))$$

وسوف نقوم بإيجاد فترة الثقة بطريقتين:

١) إيجاد فترة الثقة عندما تكون (σ) معروفة أو تكون (S) تقريب مناسب لـ (σ)

Finding the confidence interval when (σ) is known or (S) is a good estimate of (σ).

عزيزي الطالب يوجد لدينا مصطلح هام يجب معرفته وهو:

١. مستوى الثقة (Confidence level) (CL)

وهي الاحتمالية التي يمكن للقيمة الحقيقية (μ) من خلالها أن تقع في فترة

معينة وتعطى دائماً على شكل نسبة مئوية

(80%, 90%, 95%,).

❖ في حال معرفتنا لقيمة (σ) أو تكون (S) تقريب مناسب لـ (σ) فبإمكاننا استخدام هذا القانون

$$\text{CI for } \mu = \bar{X} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

حفظ

(σ) = population standard deviation

الانحراف المعياري الجماهيري

ونستطيع تعويض (S) مكانه إذا كانت تقريب مناسب لـ (σ)

هو عدد يعبر عن مدى الانحراف عن المتوسط الحسابي $z =$

ونجده من جداول خاصة بالاعتماد على مستوى الثقة (CL) والجدول التالي

يبين قيم متعددة لـ (z) عند مستويات ثقة مختلفة.

Confidence levels of various values of z

Confidence level, %	z
50	0.67
68	1.00
80	1.28
90	1.64
95	1.96
95.4	2.00
99	2.58
99.7	3.00
99.9	3.29

N = number of data عدد البيانات

Example:

Determine the 80% and 95% confidence intervals for (a) the first entry (1108 mg/L glucose) $S=19$. (b) the mean value (1100.3 mg/L) for month 1 (number of data=71). Assume that in each part, $S=19$ is a good. Estimate of σ

حدد فترة الثقة عند مستويات الثقة التالية 95%، 80% لكل من الفروع التالية:

- (a) للدخال الأول "والذي قيمته تساوي 1108 mg/L
 (b) المتوسط الحسابي هو 1100.3 mg/L للشهر الأول الذي يحتوي
 سبعة بيانات.

أفترض أن الانحراف المعياري لكل فرع هو (S=19) وأنه تقريبا
 مناسب لـ (σ).

Solution:

من هذه الجملة (S is a good estimation of σ) نستخدم هذا القانون

$$CI \text{ for } \mu = \bar{X} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

- (a) بما أنه يوجد لدينا إدخال واحد فقط، فإن هذا الإدخال هو نفسه المتوسط
 الحسابي (\bar{X})

$$\bar{X} = 1108$$

عند مستوى الثقة 80% $z = 1.28$ "من الجدول السابق"
 عند مستوى الثقة 95% $z = 1.96$

عند مستوى الثقة 80%

$$\Rightarrow CI \text{ for } \mu = 1108 \pm \frac{1.28 \times 19}{\sqrt{1}}$$

$$CI \text{ for } \mu = 1108 \pm 24.3 \text{ mg/L}$$

$$\Rightarrow CI \text{ for } \mu = (1083.7 - 1132.3)$$

عند مستوى ثقة 95%

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = 1108 \pm \frac{1.96 \times 19}{\sqrt{1}}$$

$$\text{CI for } \mu = 1108 \pm 37.2 \text{ mg/L}$$

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = (1070.8 - 1145.2)$$

$$N = 7 \quad \bar{X} = 1100.3 \quad (\text{b})$$

$z =$ كما في الفرع الأول

عند مستوى الثقة 80%

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = 1108.3 \pm \frac{1.28 \times 19}{\sqrt{7}}$$

$$\text{CI for } \mu = 1108.3 \pm 9.2 \text{ mg/L}$$

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = (1091.1 - 1109.5)$$

عند مستوى ثقة 95%

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = 1108.3 \pm \frac{1.96 \times 19}{\sqrt{N}}$$

$$\text{CI for } \mu = 1108.3 \pm 14.1 \text{ mg/L}$$

$$\Rightarrow \text{CI for } \mu = (1086.2 - 1114.4)$$

مهم

Example:

How many replicate measurements are needed to decrease the 95% confidence interval to 1100.3 ± 10.0 mg/L of glucose ($S=19$ "good estimation of σ ", z at 95% CI = 1.96)?

ما هي القياسات اللازمة لتقليل فترة الثقة عند مستوى الثقة 95% إلى 1100.3 ± 10.0 mg/L من الجلوكوز ($S=19$ "تقريب مناسب لـ σ " z عند مستوى ثقة 95% تساوي 1.96)؟

Solution:

من القانون الذي مرّ معنا سابقاً وهو

$$\begin{aligned} \text{CI for } \mu &= \bar{X} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \\ &= 1100.3 \pm 10.0 \end{aligned}$$

نستج إذاً

$$5. \bar{X} = 1100.3$$

$$\frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 10$$

$$6. \frac{1.96 \times 19}{\sqrt{N}} = 10$$

$$\Rightarrow N = 13.9$$

٢) إيجاد فترة الثقة عند تكون (σ) غير معروفة

Finding the confidence interval when (σ) is unknown

نستخدم هذا القانون

$$\text{CI for } \mu = \bar{X} \pm \frac{t S}{\sqrt{N}}$$

حفظ

\bar{X} = mean المتوسط الحسابي

S = standard deviation الانحراف المعياري

N = number of replicate measurements of Data

عدد القياسات أو البيانات

t = t-score

وهو العدد الذي يوازي z لكن يستخدم في حال لم تكن (σ) معروفة.

ونوجده من جداول خاصة بالاعتماد على مستوى الثقة (CL) وعدد

الدرجات الحرة ((number of degree of freedom (N-1)) وهذا

الجدول يوضح هذه الفكرة

Values of t for Various Levels of Probability

Degrees of freedom	80%	90%	95%	99%	99.9%
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.3	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.48	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.61
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.87
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.41
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59
15	1.34	1.75	2.13	2.95	4.07
20	1.32	1.73	2.09	2.84	3.85
40	1.30	1.68	2.02	2.70	3.55
60	1.30	1.67	2.00	2.62	3.46
∞	1.28	1.64	1.96	2.58	3.29

Example:

A chemist obtained the following data for the alcohol content of a sample of blood: % C_2H_5OH : 0.084, 0.089, 0.079. calculate the 95% confidence interval for the mean assuming (a) the three results obtained are the only indication of the precision of the method and (b) from previous experience on hundreds of sample, we know that the standard deviation of the method $S=0.005\% C_2H_5OH$ and is a good estimate of σ

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

كيميائي حصل على النتائج التالية من تحليل الكحول في عينات الدم C_2H_5OH (%) وكانت كالتالي: 0.084, 0.089, 0.079 احسب فترة الثقة عند مستوى ثقة يساوي 95% للمتوسط الحسابي باعتبار:

- (a) النتائج الثلاثة المعطاة هي التي تدل على دقة هذه الطريقة
(b) من تجارب سابقة على مئة شخص، نعرف أن الانحراف المعياري هو $(S=0.005\%)$ وهو تقريب مناسب لـ σ

Solution:

(a) في هذا الفرع (S) ليس تقريب مناسب لـ σ لأننا سوف نعتمد على ثلاث قيم فقط.

$$\bar{X} = \frac{0.089 + 0.084 + 0.079}{3} = 0.084$$

ولإيجاد (S) نقوم بالتالي (كما تعلمنا سابقاً)

X_i	$(X_i - \bar{X})^2$
0.084	0
0.089	2.5×10^{-5}
0.079	2.5×10^{-5}
$\bar{X} = 0.084$	$\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 = 5 \times 10^{-5}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \\ &= \sqrt{\frac{5 \times 10^{-5}}{3-1}} = 5 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

من الجدول السابق عند مستوى ثقة 95% ودرجة حرية تساوي
(3 - 1 = 2) نجد بأن قيمة (t=4.30)

$$\begin{aligned} \text{CI for } \mu &= \bar{X} \pm \frac{t S}{\sqrt{N}} \\ &= 0.084 \pm \frac{4.30 \times 5 \times 10^{-3}}{\sqrt{3}} \\ &= 0.084 \pm 0.012\% \end{aligned}$$

(b) (S) هنا هي تقريب مناسب لـ (σ)

$$\text{CI for } \mu = \bar{X} \pm \frac{z \sigma}{\sqrt{N}}$$

❖ عند مستوى ثقة يساوي 95% ($z=1.96$)

❖ (N) المستخدمة هنا هي نفسها المستخدمة في الفرع السابق (3) ورقم

مئة في هذا الفرع للدلالة على أن (S) هي تقريب مناسب لـ (σ)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{CI for } \mu &= 0.084 \pm \frac{1.96 \times 5 \times 10^{-3}}{\sqrt{3}} \\ &= 0.084 \pm 0.006\% \end{aligned}$$

لاحظ بأن حدود الثقة أصبحت أقل عند استخدام (z) وهذا يدل على دقة أكبر
في العملية الحسابية

كشف الأخطاء الفادحة

Detection of Gross errors

عند إجراء التجربة وأخذ القياسات قد تكون هنالك قراءات متطرفة (outliers) تأثر بشكل سلبي على حساباتنا ودقتنا، وللكشف عن هذه القيم نمتطرفة وحذفها سوف نقوم باستخدام فحص يطلق عليه اسم (Q-test).

Q-test

نقوم في هذا الفحص بترتيب البيانات تصاعدياً وعمل هذا الفحص لأطراف البيانات "أكبر قيمة وأصغر قيمة" لأنها أكثر عرضة للتطرف، وذلك بقسمة الفرق بين هذه القيمة والقيمة التي تجاورها على مدى البيانات (Range (w)) وبذلك تنتج قيمة Q الحسابية (Qcal) ومن خلال جداول خاصة بالاعتماد على عدد البيانات (N) ومستوى الثقة (CL) توجد Q الحرجة (Qcritical) ومقارنة هاتين القيمتين

١. إذا كانت $Q_{cal} < Q_{crit} \Leftarrow$ ترفض وتحذف القيمة المشكوك فيها

(Data rejected)

٢. أما إذا كانت $Q_{cal} > Q_{crit} \Leftarrow$ تبقى القيمة المشكوك فيها (Data

(retained)

Number of Observation	90% Confidence	95% Confidence	99% Confidence
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

Example:

The analysis of a calcite sample yielded CaO percentages of 55.95, 56.00, 56.04, 56.08 and 56.23. the last value appears anomalous; should it be retained or rejected at the 95% confidence level?

في تحليل لعينات من حجر الكالسيت وجدت نسبة (CaO) كالتالي 55.95, 56.23, 56.08, 56.04, 56.00 اخر قيمة تظهر شذوذ، هل يجب الإبقاء على هذه القيمة أو رفضها عند مستوى ثقة 95% ؟

Solution:

نلاحظ أن القيم مرتبة تصاعدياً ولو لم تكن مرتبة تصاعدياً علينا ترتيبها

55.95, 56.00, 56.04, 56.08, 56.23

سوف نقوم بعمل (Q-test) لأكبر قيمة لأن هذا هو المطلوب بالسؤال، "عادة يكون (Q-test) لأكبر وأصغر قيمة"

$$Q_{cal} = \frac{56.23 - 56.08}{56.23 - 55.95} = 0.54$$

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

وبالعودة للجدول السابق عند مستوى ثقة 95% وعدد بيانات $N=5$ نجد أن $(Q_{crit} = 0.71)$.

❖ نلاحظ بأن $Q_{cal} > Q_{crit} \Leftarrow$ أن القيمة المشكوك فيها تبقى (retained).

أسئلة عامة على الوحدة

In terms of the correct number of significant figures:

Log 4.000 x 10⁵ =

- a. -4.3979
- b. -4.398
- c. -4.40
- d. -4.4
- e. -4

The correct answer is (a)

يحب أن يكون عدد (d) في الجواب مساوياً لعدد (sf) في ارقم الأصلي
ويساوي (4)

How many measurements that are needed to reduce the confidence limits to ± 0.07 at the 95% confidence limits

(S_{pooled} \rightarrow $\sigma = 0.1$)

- a. 5
- b. 8
- c. 12
- d. 15
- e. 3

The correct answer is (b)

Solution:

بما أن السؤال أعطى قيمة (σ)

$$\Rightarrow \pm 0.07 = \pm \frac{Z \sigma}{\sqrt{N}}$$

ومن الجدول نوجد قيمة (Z) عند مستوى ثقة (95 %) نجد بأنه $1.96 =$

$$0.07 = \frac{1.96 \times 0.1}{\sqrt{N}}$$

$$N = \left(\frac{1.96 \times 0.1}{0.07} \right)^2 = 7.84 \approx 8$$

Perform the following computation and round the answer to the appropriate number of significant figures

$$y = \frac{1.73 (\pm 0.03) \times 10^{-14}}{1.62 (\pm 0.04) \times 10^{-16}} = 106.1349693$$

- a. $106.00 (\pm 0.03)$
- b. $106.0 (\pm 0.3)$
- c. $106 (\pm 3)$
- d. $1.0 (\pm 0.1) \times 10^2$
- e. $1 (\pm 1) \times 10^2$

The correct answer is (c)

Solution:

$$Sy = 106.13496 \sqrt{\left(\frac{0.03}{1.73} \right)^2 + \left(\frac{0.04}{1.62} \right)^2} = 3.2023$$

وبالاعتماد على الأرقام المعنوية بالحسابات

$$\frac{1.73 \times 10^{-14}}{1.62 \times 10^{-16}} = 106.1349693 = 106$$

3 sf 3 sf 3 sf

يجب أن تكون الأرقام العشرية للجواب مساوية لها في عدم الدقة
 $\Rightarrow 106 (\pm 3)$

Samples of heroin preparations were analyzed in duplicate

Sample	Heroin %
1	2.24, 2.27
2	8.4, 8.7
3	7.6, 7.5

Calculate a pooled estimate of standard deviation (S_{pooled}) for these data.

- 0.01
- 0.05
- 0.08
- 0.1
- 0.5

The correct answer is (d)

A loss of 0.4 mg of Zn occurs in the course of an analysis for that element. Calculate the percent relative error due to this loss if the weight of the Zn sample is 400 mg.

- a. - 0.1%
- b. + 0.1%
- c. - 1.0%
- d. + 1.0%
- e. -1.0 ppt

The correct answer is (a)

Upon applying the Q-test, at the 90% confidence limits, to the following data, 85.10 , 84.62 , 84.65 , 84.70, the result that should be rejected is:

- a. 85.10
- b. 84.62
- c. 84.65
- d. 84.70
- e. None of the results should be rejected.

The correct answer is (a)

complete the following calculations, so that the results include only significant figures:

- a. $Y = \log (4.213 \times 10^{-21}) = - 20.375409$
- b. $Y = \text{anti log } (- 27.2424) = 5.72269 \times 10^{-28}$

The answers:

- a. - 20.3754
- b. 5.723×10^{-23}

Analysis of several plant-food preparations for potassium ion yielded the following data:

Sample No.	Mean percent K^+	No. of observation	Deviation of individual results from mean
1	4.8	5	0.13, 0.09, 0.07, 0.05, 0.06
2	8.4	3	0.09, 0.08, 0.12
3	3.77	4	0.02, 0.15, 0.07, 0.10
4	4.07	4	0.12, 0.06, 0.05, 0.11
5	6.84	5	0.06, 0.07, 0.13, 0.10, 0.09

Calculate the Spooled estimate of the standard deviation.

- a. 1.1%
- b. 0.11%
- c. 0.18%
- d. 0.01%
- e. 0.15%

The correct answer is (b)

A method of analysis yields weights of gold that are always high by 0.4 mg, calculate the relative error caused by this uncertainty if the weights of gold in the sample is 0.600 g.

- a. -0.066%
- b. -0.934%
- c. +0.934%
- d. 6.00%
- e. +0.066%

The correct answer is (e)

**Calculate the coefficient of variation for the following:
0.1027, 0.1014, 0.1510, 0.1061, 0.1072**

- a. 13.96%
- b. 18.47%
- c. 3.49%
- d. 2.86%
- e. 6.72%

The correct answer is (b)

**Calculate the standard deviation and report the result
for the following computation**

$$\frac{14.3(\pm 0.2) - 11.6(\pm 0.2)}{920(\pm 10) + 1030(\pm 2)} = ? + ?$$

- a. $1.38 (\pm 0.01) \times 10^{-3}$
- b. $1.4 (\pm 0.1) \times 10^{-3}$
- c. $1.3846 (\pm 0.0001) \times 10^{-3}$
- d. $1 (\pm 1) \times 10^{-3}$
- e. $1.385 (\pm 0.001) \times 10^{-3}$

The correct answer is (b)

One of the following computations is not consistent with the significant figure convention

- a. rounding 4.535 to 3 significant figures yields 4.54
- b. $4.0 + 8.32 = 12.3$
- c. $\text{Log } 2.00 \times 10^3 = 3.301$
- d. $\text{Antilog } 4.69 = 4.90 \times 10^4$
- e. None of the above

The correct answer is (d)

Calculate the 95% confidence limits for the replicate measurements 0.0902, 0.0884, 0.0886, 0.1000. given that $\sigma=0.04$

- a. 0.0918 ± 0.01
- b. 0.0918 ± 0.02
- c. 0.0918 ± 0.04
- d. 0.0918 ± 0.001
- e. 0.0918 ± 0.002

The correct answer is (c)

Analysis of plant food preparation for Cupper ion yielded the following data:

sample	Mean (%) Cu^{2+}	No. of observations	Sums of the squares of deviations
1	3.80	5	0.40
2	5.04	3	0.29
3	4.60	4	0.24
4	2.90	5	0.43

Encircle the correct statement:

- the Spooled is equal to 0.32
- The standard error of the mean is 0.08
- The variance is 0.1
- All of the above statements are correct

The correct answer is (d)

n analyst obtained the following results (%) Fe in a soil sample:

39 34 33 33 33 39 36 32 32 30

Use the data above to answer the following questions:

- the relative standard deviation in ppt is:
 - 30.14
 - 263.93
 - 34.1
 - 17.68
 - 87.98

The correct answer is (e)

II) the relative error is:

- a. 2.1 (%)
- b. 6.6 (%)
- c. 6.2 (%)
- d. 10.8 (%)
- e. 8.9 (%)

The correct answer is (b)

III) at the 90 (%) confidence level. Encircle all the correct statements

- a. the value 30 must be rejected
- b. the value 30 is not an outlier
- c. the value 39 must be rejected
- d. the value 39 is not an outlier
- e. none of the above statements is correct

the correct answer is (b)

IV) at the 95 (%) confidence level, the confidence limits are:

- a. $\bar{X} \pm 2.14$
- b. $\bar{X} \pm 3.44$
- c. $\bar{X} \pm 10.1$
- d. $\bar{X} + 3.56$
- e. $\bar{X} \pm 1.26$

The correct answer is (a)

Estimate the coefficient of variation for the results of the following calculation. Round off so that the answer contains only significant digits:

$$\frac{1.78(\pm 0.31) \times 10^{-2} + 5.36(\pm 0.21) \times 10^{-2}}{1.7(\pm 0.4) \times 10^{-2} - 3.57(\pm 0.01) \times 10^{-3}}$$

- | | |
|----------------------|------------------------|
| a. 5.5 (± 1.7) | b. 30.3 (± 0.7) |
| c. 5.5 (0.3) | d. 5.328 (± 1.3) |

the correct answer is (a)

Encircle the correct statement:

- $\log 1.73 = 2.4 \times 10^{-1}$
- the range is a measure of accuracy
- the antilog of $-3.47 = 3.388 \times 10^{-4}$
- the variance is a measure of systematic errors
- none of the above statements is correct

The correct answer is (e)

Encircle the correct statement:

- determination errors can best be expressed as the CV (%).
- Indetermination errors can be corrected.
- Gross errors are constant determination errors.
- Method errors are systematic errors that can be detected.
- None of the above statement is correct.

The correct answer is (d)

The following values were obtained for the nitrite concentration (mg/ml) in a sample of river water.

(0.404, 0.403, 0.410, 0.401, 0.402, 0.380, 0.340)

Encircle the correct answer

- a. at the 90% confidence level, the lowest value must be accepted.
- b. at the 95% confidence level, the lowest value must be accepted.
- c. at the 99% confidence level, the lowest value must be accepted.
- d. It is difficult to say that a gross error occurred.
- e. None of the above statements is correct.

The correct answer is (c)

A method of analysis yields weights of gold that are always high by 0.4 mg. calculate the relative error caused by this uncertainty if the weight of gold in the sample is 0.600g.

- a. -0.066% b. -0.934% c. +0.934%
- d. 6.00% e. +0.066%

The correct answer is (e)

الوحدة الخامسة Chapter Five

الإتزان الكيميائي Chemical Equilibria

يوجد عدة تعريفات للحموض والقواعد سأذكرها حسب التسلسل التاريخي.

Arrhenius Concept

مبدأ أرهينيوس

a) acid = produce hydrogen ions in aqueous solution

يعطي أيون الهيدروجين (H^+) بالمحاليل المائية

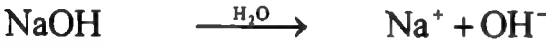
Example:



b) Base = produce hydroxide ions in aqueous solution

يعطي أيون الهيدروكسيد (OH^-) بالمحاليل المائية

Example:



❖ نلاحظ أن تعريف أرهينيوس كان مبسطاً ويقتصر على الأحماض والقواعد القوية فقط.

Bronsted – Lowry Model

نموذج برونستد ولوري

Acid = proton (H^+) donor

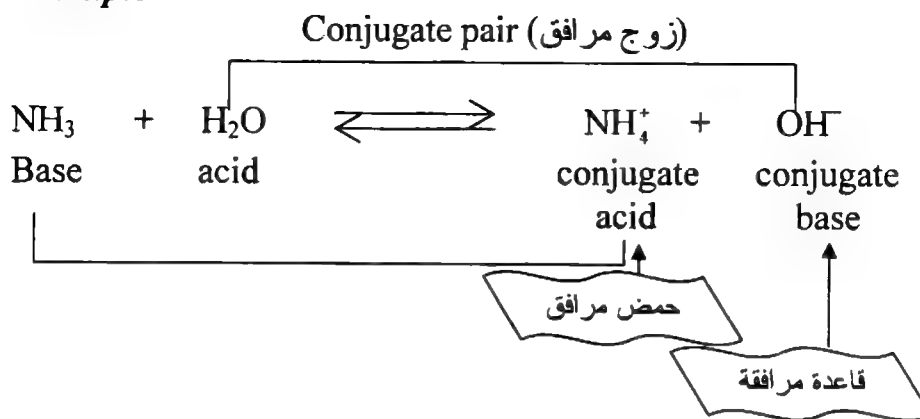
مانع البروتون

Base = proton (H^+) acceptor

مستقبل البروتون

❖ ويكون هذا التعريف أشمل وأوضح، ومع أنه لا يشمل كل الحموض والقواعد ولكنه سيكون أساس دراستنا بهذه الوحدة.

Example:



❖ دائماً الحمض (acid) يعطي قاعدة مرافقة (conjugate base) والقاعدة (base) تعطي حمض مرافق (conjugate acid).

❖ للتحويل من حمض إلى قاعدة مرافقة فإننا نزيل (H) واحدة وننقص الشحنة بمقدار واحد.

Acids	Conjugate Bases
H ₂ O	OH ⁻
NH ₄ ⁺	NH ₃
HPO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻²
NH ₃	NH ₂ ⁻

❖ وللتحويل من قاعدة إلى حمض مرافق نضيف (H) واحدة ونزيد الشحنة بمقدار واحد.

Bases	Conjugate Acids
H ₂ O	H ₃ O ⁺
H ₂ PO ₄ ⁻¹	H ₃ PO ₄
CN ⁻	HCN
NH ₃	NH ₄ ⁺
SO ₄ ⁻²	HSO ₄ ⁻¹

❖ كلما ازدادت قوة الحمض (acid) قلت قوة قاعدته المرافقة (conjugate base) من حيث القاعدية، والعكس صحيح.

Example:



←
Acidity ↑



→
Basicity ↑

هي الحالة التي تكون فيها تراكيز المواد المتفاعلة والنواتجة ثابتة مع الوقت.

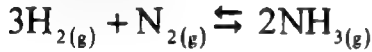
The state where the concentrations of all reactants and products remain constant with time.

وهذا لا يعني أن التفاعل قد توقف، التفاعل يبقى مستمر، لكن سرعة التفاعل

الأمامي (Forward reaction) تكون مساوية لسرعة التفاعل العكسي

(Reverse reaction) لكننا لا نشعر بأي تغيير على حالة التفاعل.

Example:



The equilibrium constant

ثابت الاتزان

$$K = \frac{\text{concentrations of Products}}{\text{concentration of Reactants}}$$

تراكيز المتفاعلات

تراكيز النواتج

K = equilibrium constant

ثابت الاتزان

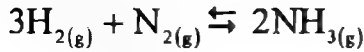
لو أخذنا التفاعل العام التالي:



$$\Rightarrow K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

* يدخل في تعبير ثابت الاتزان المواد الغازية (g) والمحاليل (aq) فقط.

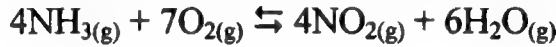
Example:



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}$$

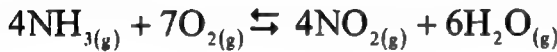
Example:

Write the equilibrium expression for the following reaction:



Example:

أكتب تعبير ثابت الاتزان للتفاعل التالي:



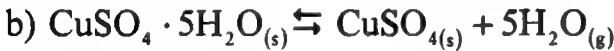
Solution:

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^4 [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 [\text{O}_2]^7}$$

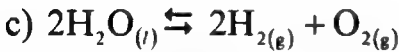
Example:



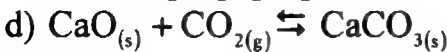
$$K = [\text{Cl}_2]$$



$$K = [\text{H}_2\text{O}]^5$$



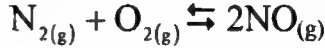
$$K = [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]$$



$$K = \frac{1}{[\text{CO}_2]}$$

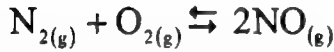
Example:

At high temperatures, elemental nitrogen and oxygen react with each other to form nitrogen monoxide:



Suppose the system is analyzed at a particular temperature, and the equilibrium concentrations are found to be $[\text{N}_2] = 0.041 \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 0.0078 \text{ M}$, and $[\text{NO}] = 4.7 \times 10^{-4} \text{ M}$. Calculate the value of K for the reaction.

عند درجة حرارة مرتفعة فإن جزيئات النيتروجين والأكسجين تتفاعل معاً مكونة أكسيد النيتروجين حسب التفاعل التالي:



تم تحليل النظام عند درجة حرارة معينة ووجدت التراكيز عند الاتزان كالتالي:

$$[\text{NO}] = 4.7 \times 10^{-4} \text{ M}, [\text{O}_2] = 0.0078 \text{ M}, [\text{N}_2] = 0.041 \text{ M}$$

احسب قيمة K لهذا التفاعل؟

Solution:

بما أن السؤال قد ذكر بأننا في وضع الاتزان فإننا نستطيع التعويض مباشرة بالقانون:

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

$$K = \frac{(4.7 \times 10^{-4})^2}{(0.041)(0.0078)} = 6.91 \times 10^{-4}$$

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

✱ لا توجد لـ K وحدة في هذا السؤال لأن الوحدات ألغيت بعضها البعض.

$$\frac{M^2}{M.M} = \text{unit less}$$

✱ دائماً وحدة K تعتمد على القانون وليست ثابتة.

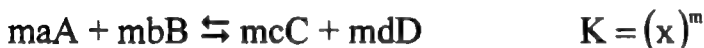
✱ إذا كان لدينا التفاعل العام التالي:



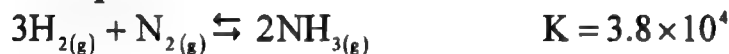
✱ إذا قمنا بعكس المعادلة فإننا نعكس قيمة K



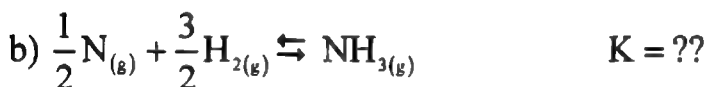
✱ إذا قمنا بضرب المعادلة بعدد فإننا نرفع K لنفس العدد



Example:



Calculate (K) for these reactions:



Solution:

a) بما أننا عكسنا التفاعل الأساسي:

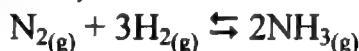
$$\Rightarrow K_1 = (K)^{-1} = \frac{1}{K} = \frac{1}{3.8 \times 10^4} = 2.6 \times 10^{-5}$$

(b) بما أننا ضربنا التفاعل الأساسي بـ $\frac{1}{2}$

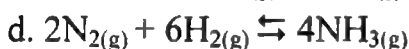
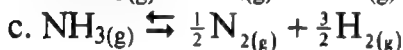
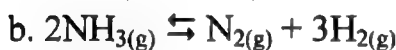
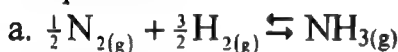
$$\Rightarrow K_2 = (K)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{K} = \sqrt{3.8 \times 10^4} = 1.9 \times 10^2$$

Example:

At a given temperature, $K = 1.3 \times 10^{-2}$ for the reaction




Calculate values of K for the following reactions at this temperature.



Solution:

a) $K_1 = (K)^{\frac{1}{2}} = (1.3 \times 10^{-2})^{\frac{1}{2}} = 0.114$

b) $K_2 = (K)^{-1} = (1.3 \times 10^{-2})^{-1} = \frac{1}{1.3 \times 10^{-2}} = 76.92$ 

c) $K_3 = (K)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{K}} = \frac{1}{\sqrt{1.3 \times 10^{-2}}} = 8.77$

d) $K_4 = (K)^2 = (1.3 \times 10^{-2})^2 = 1.69 \times 10^{-4}$

أنواع ثوابت الاتزان الواقعة في الكيمياء التحليلية

Types of Equilibrium constants Encountered in analytical chemistry

عزيزي الطالب مرّ معنا العديد من ثوابت الاتزان عند دراستنا لكيمياء (102) لذلك سوف أذكرها في الجدول التالي بشكل مختصر للتذكير بها ثم سأشرح كل واحدة منها بالتفصيل

TABLE 9-1

Equilibria and Equilibrium Constants Important in Analytical Chemistry

Type of Equilibrium	Name and Symbol of Equilibrium Constant	Typical Example	Equilibrium-Constant Expression
Dissociation of water	Ion-product constant, K_w	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
Heterogeneous equilibrium between slightly soluble substances and its ions in a saturated solution	Solubility product, K_{sp}	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$
Dissociation of a weak acid or base	Dissociation constant, K_a or K_b	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$	$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ $K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$
Formation of a complex ion	Formation constant, β_n	$\text{Ni}^{2+} + n \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_n^{2-}$	$\beta_n = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_n^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^n}$
Oxidation/reduction equilibrium	$K_{\text{ox-red}}$	$\text{MnO}_2 + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{ox-red}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_2][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$
Distribution equilibrium for a solute between two immiscible solvents	K_d	$\text{I}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{org})$	$K_d = \frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}}$

Water as an Acid and Base

الماء كحمض وقاعدة

* يمكن للماء أن يتفاعل كحمض أو كقاعدة لذلك نطلق عليه اسم (amphoteric substance).

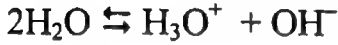


مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

✳ ويمكن لمواد أخرى أن تكون (AMPHOTERIC) مثل الأمونيا (NH_3) .



✳ ومن هذا التفاعل للماء



تم التوصل إلى هذا القانون:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$



K_w = Dissociation constant for water

ثابت تفكك الماء ويمتلك قيمة (1×10^{-14}) عند درجة حرارة 25°C .

أيون الهيدرونيوم $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{hydronium ion}$ وهو نفسه $[\text{H}^+]$.

أيون الهيدروكسيد $[\text{OH}^-] = \text{Hydroxide ion}$.

✳ إذاً من خلال هذا القانون نستطيع إيجاد $[\text{H}_3\text{O}^+]$ أو $[\text{OH}^-]$ بدلالة الآخر.

Example:

Calculate the $[\text{OH}^-]$ and $[\text{H}^+]$ of each of the following solutions at 25°C .

a) $[\text{H}^+] = 3.2 \times 10^{-5} \text{ M}$

b) $[\text{OH}^-] = 4.67 \times 10^{-8} \text{ M}$

Solution:

a) $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

$$1 \times 10^{-14} = (3.2 \times 10^{-5}) [\text{OH}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 3.125 \times 10^{-10} \text{ M.}$$

b) $1 \times 10^{-14} = [\text{H}^+][4.67 \times 10^{-8}]$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 2.14 \times 10^{-7} \text{ M}$$

The (P) Functions

اقتران الـ P

$$P_x = -\log x$$

نستخدم (P-function) لتسهيل التعامل مع الأرقام.
مثلاً: استيعاب وفهم (٤) أسهل بكثير من (1×10^{-4}) .

$$\begin{aligned} 3) \text{ PH} &= -\log [\text{H}^+] \\ 4) \text{ POH} &= -\log [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

Example:

- 1) $[\text{H}^+] = 2.16 \times 10^{-4} \text{ M}$
 $\Rightarrow \text{PH} = -\log (2.16 \times 10^{-4}) = 3.67$
- 2) $[\text{OH}^-] = 5.34 \times 10^{-7}$
 $\Rightarrow \text{POH} = -\log (5.34 \times 10^{-7}) = 6.27$

* ونستطيع عمل عكس العملية السابقة بحساب (x) من (Px) كالتالي:

$$x = \text{anti log } (-P_x)$$

على الحاسبة
Shift + log

Example:

1) $\text{PH} = 8.67$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = \text{anti log } (-8.67) = 2.14 \times 10^{-9} \text{ M}$$

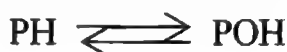
2) $\text{POH} = 3.42$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \text{anti log } (-3.42) = 3.8 \times 10^{-4}$$

$$14 = \text{PH} + \text{POH}$$



بهذا القانون نستطيع إيجاد PH من POH والعكس صحيح.



Example:

Calculate PH and POH for:

a) $2.66 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{H}^+]$

b) $5.86 \times 10^{-8} \text{ M}$ $[\text{OH}^-]$

Solution:

a) $\text{PH} = -\log [\text{H}^+]$

$$= -\log (2.66 \times 10^{-4}) = 3.58$$

$$\Rightarrow 14 = \text{PH} + \text{POH}$$

$$14 = 3.58 + \text{POH} \Rightarrow \text{POH} = 10.42$$

b) $\text{POH} = -\log [\text{OH}^-]$

$$= -\log (5.86 \times 10^{-8}) = 7.23$$

$$\Rightarrow 14 = \text{PH} + \text{POH}$$

$$14 = \text{PH} + 7.23 \Rightarrow \text{PH} = 6.77$$

PH scale:

تتراوح قيم PH من ١ ← ١٤
ونستطيع تقسيمها إلى ثلاثة أقسام.

- a) $PH < 7 \Rightarrow$ acidic (حامضي)
- b) $PH = 7 \Rightarrow$ neutral (متعادل)
- c) $PH > 7 \Rightarrow$ basic (قاعدي)

Example:

The PH of a sample of human blood was measured to be 7.41 at 25°C. Calculate POH, $[H^+]$, and $[OH^-]$ for the sample.

يتم قياس PH لعينة من الدم البشري وكانت تساوي ٧,٤١ عند درجة حرارة 25°C، احسب POH، $[H^+]$ ، $[OH^-]$ لهذه العينة.

Solution:

$$1) 14 = PH + POH$$

$$14 = 7.41 + POH \Rightarrow POH = 6.59$$

$$2) [H^+] = \text{anti log} - PH$$

$$= \text{anti log} - 7.41 = 3.89 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$3) [OH^-] = \text{anti log} - POH$$

$$= \text{anti log} - 6.59 = 2.57 \times 10^{-7} \text{ M}$$

أو توجد طريقة أخرى للحل.

$$K_w = [H^+] [OH^-]$$

$$1 \times 10^{-14} = (3.89 \times 10^{-8}) [OH^-]$$

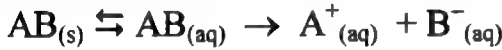
$$\Rightarrow [OH^-] = 2.57 \times 10^{-7} \text{ M}$$

اتزان الذائبية وحاصل ضرب الذائبية

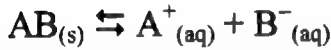
Solubility Equilibria and the Solubility Products

* قد تذوب بعض المركبات بشكل كامل في الماء (soluble) وبعضها قد يذوب بكميات شحيحة (slightly soluble)، ونستطيع الاستدلال على الذائبية من حاصل ضرب الذائبية.

(Solubility product constant (K_{sp}))



ونستطيع اختصارها كالتالي:

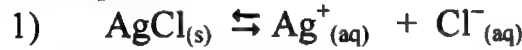


$$[AB_{(aq)}] = [A^{+}_{(aq)}] = [B^{-}_{(aq)}] = \text{solubility (الذائبية)}$$

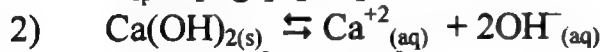
* كلما زادت (K_{sp}) زادت الذائبية.

$$K_{sp} \uparrow \Rightarrow \text{solubility} \uparrow$$

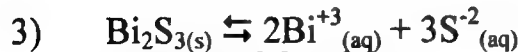
Example:



$$K_{sp} = [Ag^{+}] [Cl^{-}]$$



$$K_{sp} = [Ca^{+2}] [OH^{-}]^2$$

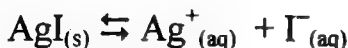


$$K_{sp} = [Bi^{+3}]^2 [S^{-2}]^3$$

Example:

Calculate the solubility of AgI " $K_{sp} = 1.5 \times 10^{-16}$ "?

Solution:



$$K_{sp} = [\text{Ag}^{+}] [\text{I}^{-}]$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^{+}] = [\text{I}^{-}] = X$$

$$\Rightarrow K_{sp} = (X)(X)$$

$$1.5 \times 10^{-16} = X^2$$

نأخذ الجذر للطرفين

$$\Rightarrow X = \sqrt{1.5 \times 10^{-16}} = 1.22 \times 10^{-8}$$

$$\Rightarrow X = [\text{Ag}^{+}] = [\text{I}^{-}] = [\text{AgI}_{(aq)}] = \text{solubility}$$

Example:

Copper (I) bromide has a measured solubility of 2.0×10^{-4} mol/L at 25°C . Calculate its K_{sp} value.

قيست الذائبية لبروميد النحاس ووجدت تساوي $(2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L})$ عند درجة حرارة 25°C ، احسب قيمة K_{sp} .

Solution:



$$(x) \quad (x)$$

$$K_{sp} = [\text{Cu}^{+1}] [\text{Br}^{-}]$$

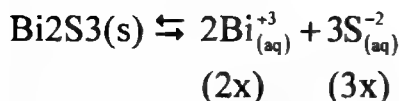
$$\Rightarrow \text{solubility} = [\text{CuBr}_{(aq)}] = [\text{Cu}^{+1}] = [\text{Br}^{-}] = (x) = 2 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow K_{sp} = (2 \times 10^{-4})(2 \times 10^{-4}) = 4 \times 10^{-8}$$

Example:

Calculate the K_{sp} value for bismuth sulfide (Bi_2S_3), which has a solubility of 1.0×10^{-15} mol/L at 25°C .

Solution:



$$\text{Solubility} = [\text{Bi}_2\text{S}_{3(\text{aq})}] = x = 1 \times 10^{-15}$$

$$\Rightarrow K_{\text{sp}} = [\text{Bi}^{+3}]^2 [\text{S}^{-2}]^3$$

$$K_{\text{sp}} = [2x]^2 [3x]^3$$

$$K_{\text{sp}} = [2(1 \times 10^{-5})]^2 [3(1 \times 10^{-15})]^3 = 1.08 \times 10^{-53}$$

Example:

The K_{sp} value for copper (II) iodate, $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$, is 1.4×10^{-7} at 25°C . Calculate its solubility at 25°C .

Solution:



$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{+2}] [\text{IO}_3^-]^2$$

$$1.4 \times 10^{-7} = (x) (2x)^2$$

$$1.4 \times 10^{-7} = 4x^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1.4 \times 10^{-7}}{4}} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

↑
Solubility

Example:

How many grams of $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (487 g/mol) can be dissolved in 500 mL of water at 25°C ?

كم عدد الغرامات من $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ($M_w=487$ g/mol) تستطيع الذوبان في (500 ml) من الماء عند درجة حرارة 25°C ؟ ($K_{sp}=1.57 \times 10^{-9}$)

Solution:

ملاحظة:

عزيزي الطالب في أي سؤال يتضمن وجود ثابت يجب ذكر درجة الحرارة في هذا السؤال لأن معظم الثوابت تتأثر بتغير درجة الحرارة، وذكر درجة الحرارة لا يدخل في عملية الحساب.



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = 4 X^3$$

$$\Rightarrow \text{Solubility} = X = \sqrt[3]{\frac{1.57 \times 10^{-9}}{4}} = 7.32 \times 10^{-4} \text{ M}$$

الذائبية

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow n = M \times V$$

$$V = 500 \text{ ml} = 0.5 \text{ L}$$

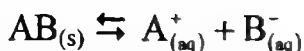
$$\Rightarrow n = 7.32 \times 10^{-4} \times 0.5 = 3.66 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m = n \times M_w$$

$$= 3.66 \times 10^{-4} \times 487 = 0.178 \text{ g}$$

Common Ion Effect

تأثير الأيون المشترك



* الأيون المشترك هو أي مركب قد يعطي عند تفككه أحد الأيونات (A^+ أو B^-).

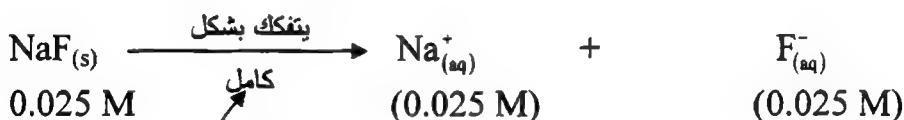
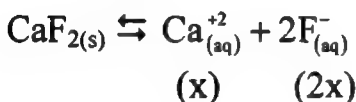
* لذلك كلما زادت كمية الأيون المشترك فإن التفاعل سوف ينزاح لليسار مما يؤدي إلى تقليل الذائبية للمركب.

common ion $\uparrow \Rightarrow$ solubility \downarrow

Example:

Calculate the solubility of solid CaF_2 ($K_{sp} = 4.0 \times 10^{-11}$) in a 0.025 M NaF solution.

Solution:



لأنه لم تعطى له قيمة K_{sp}

$$\Rightarrow [Ca^{+2}] = x$$

$$[F^-] = 2x + 0.025 \approx 0.025 \text{ M}$$

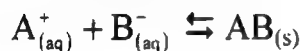
تُهمل لأنها صغيرة جداً ودلينا على ذلك
قيمة (K_{sp}) الصغيرة جداً

$$\Rightarrow K_{sp} = [Ca^{+2}] [F^-]^2$$

$$4 \times 10^{-11} = (x) (0.025)^2$$

$$\Rightarrow x = 6.4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Solubility



(١) يتكون راسب فقط في حال كانت

$$[A^+] [B^-] > K_{sp}$$

(٢) أما إذا كان $[A^+] [B^-] \leq K_{sp}$ فلا يوجد راسب (precipitate).

Example:

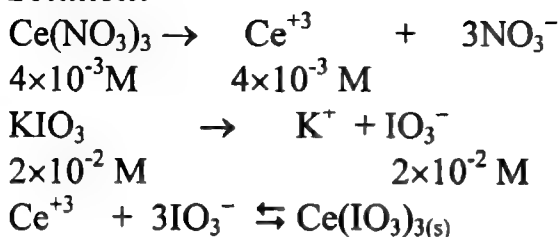
A solution is prepared by adding 750.0 ml of $4.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ $Ce(NO_3)_3$ to 300.0 ml of $2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ KIO_3 . Will $Ce(IO_3)_3$ ($K_{sp} = 1.9 \times 10^{-10}$) precipitate from this solution?

محلول حُضِرَ بإضافة 750 ml بتركيز $(4 \times 10^{-3} \text{ M})$ من $Ce(NO_3)_3$ مع

300 ml بتركيز $(2 \times 10^{-2} \text{ M})$ من KIO_3 ، هل سيترسب $Ce(IO_3)_3$

في هذا المحلول؟ ($K_{sp} = 1.9 \times 10^{-10}$)

Solution:



* سوف نقوم بحساب تراكيز الأيونات (Ca^{+3} , IO_3^-) الجديدة بالمحلول الجديد الذي يمتلك حجم يساوي (750 + 300 = 1050 ml).

1) for Ce^{+3}

$$\begin{aligned} M_1 V_1 &= M_2 V_2 \\ (4 \times 10^{-3}) \times (750) &= (M_2) \times (1050) \\ \Rightarrow M_2 &= 2.86 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

2) for IO_3^-

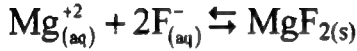
$$\begin{aligned} M_1 V_1 &= M_2 V_2 \\ (2 \times 10^{-2}) \times (300) &= (M_2) \times (1050) \\ M_2 &= 5.71 \times 10^{-3} \text{ M} \\ \Rightarrow [\text{Ce}^{+3}] [\text{IO}_3^-]^3 &= [2.86 \times 10^{-3}] [5.7 \times 10^{-3}]^3 = 5.29 \times 10^{-10} \\ \Rightarrow 5.29 \times 10^{-10} &> K_{sp} (1.9 \times 10^{-10}) \\ \Rightarrow \text{Ce(IO}_3)_3 &\text{ will precipitate (سوف يترسب)} \end{aligned}$$

Example:

A solution is prepared by mixing 150.0 ml of $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ $\text{Mg(NO}_3)_2$ and 250.0 ml of $1.00 \times 10^{-1} \text{ M}$ NaF . Calculate the concentrations of Mg^{+2} and F^- at equilibrium with solid MgF_2 ($K_{sp} = 6.4 \times 10^{-9}$).

محلول حُضِرَ بخلط 150 ml بتركيز $(1 \times 10^{-2} \text{ M})$ من $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ مع 250 ml بتركيز $(1 \times 10^{-1} \text{ M})$ من NaF. احسب تركيز (F^-) و (Mg^{+2}) عند الاتزان مع الراسب MgF_2 ($K_{sp} = 6.4 \times 10^{-9}$).

Solution:



* يجب تحديد عدد مولات كل من (Mg^{+2}) و (F^-) لمعرفة من هو العامل المحدد (limiting reactant) ومن هي المادة الزائدة (excess).

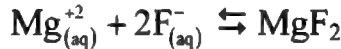
$$1) n_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = M \times V = (1 \times 10^{-2})(0.15) = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

قُمنا بتحويل الحجم
لوحدة اللتر (L)

$$n_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = n_{\text{Mg}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$2) n_{\text{NaF}} = M \times V = (1 \times 10^{-1})(0.25) = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{NaF}} = n_{\text{F}^-} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$



$$n = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad n = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

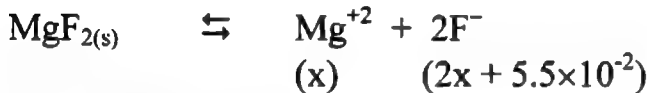
$$\frac{1.5 \times 10^{-3}}{1} = 1.5 \times 10^{-3}$$

$$\frac{2.5 \times 10^{-2}}{2} = 1.25 \times 10^{-2}$$

الأصغر فهو (L.R)

$$\begin{aligned}
 n_{F(\text{excess})} &= n_{F(\text{total})} - n_{F^-} \text{ (Reactant with } Mg^{+2} \text{)} \\
 \text{الزائد} & \quad \text{الكلي} \quad \text{التي تفاعلت مع } Mg^{+2} \\
 &= 2.5 \times 10^{-2} - (2 \times 1.5 \times 10^{-3}) \\
 &= 2.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \\
 [F^-]_{\text{excess}} &= \frac{n}{v_{\text{Total}}} = \frac{2.2 \times 10^{-2}}{(0.15 + 0.25)} = 5.5 \times 10^{-2} \text{ M} \\
 \Rightarrow [I^-] &= 5.5 \times 10^{-2} \text{ M}
 \end{aligned}$$

✱ أما أيونات Mg^{+2} فهي التي نتجت عن تفكك الراسب (MgF_2) فقط.
✱



$$\begin{aligned}
 K_{sp} &= [Mg^{+2}] [F^-]^2 \\
 6.4 \times 10^{-9} &= (x) (5.5 \times 10^{-2})^2 \\
 x &= 2.1 \times 10^{-6} \text{ M} \\
 \Rightarrow [Mg^{+2}] &= 2.1 \times 10^{-6} \text{ M}
 \end{aligned}$$

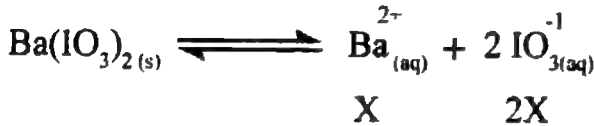
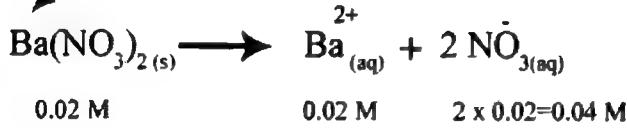
Example:

Calculate the molar solubility of $Ba(IO_3)_2$ in a solution that is 0.0200 M in $Ba(NO_3)_2$

احسب الذائبية المولارية لـ $Ba(IO_3)_2$ ($K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9}$) في محلول يحتوي (0.0200 M) من $Ba(NO_3)_2$ ؟

Solution:

يتفكك كلياً لأنه لا يمتلك
ثابت إتزان



نلاحظ وجود مصدرين لـ (Ba^{+2})

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{+2}] [\text{IO}_3^{-}]^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02 + X)(2X)^2$$

نحذف لأنها صغيرة جداً مقارنة بـ 0.02
وصغر K_{sp} هو الذي يدل على هذه النتيجة

$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02)(2X)^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = (0.02)(2X)^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = 0.08 X^2$$

$$\Rightarrow X = \sqrt{\frac{1.57 \times 10^{-9}}{0.08}} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Example:

Calculate the solubility of $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ in a solution prepared by mixing 200 mL of 0.0100 M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ with 100 mL of 0.100 M NaIO_3

احسب ذائبية $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ($K_{sp}=1.57 \times 10^{-9}$) في محلول يحضر بواسطة خلط (200 ml) من $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ بتركيز (0.0100 M) مع (100 ml) من NaIO_3 بتركيز (0.100 M)؟

Solution:

عند خلط هاتين المادتين ($\text{NaIO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) سينتج راسب من $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ وسوف تبقى إحدى المادتين المتفاعلتين بشكل زائد (excess) لذلك يجب معرفة هذه الكمية الزائدة ليصبح حل هذا السؤال كما مر معنا سابقاً في تأثير الأيون المشترك.



$$V = 200 \text{ ml}$$

$$= 0.2 \text{ L}$$

$$M = 0.01 \text{ M}$$

$$n = M \times V$$

$$= 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V = 100 \text{ ml}$$

$$= 0.1 \text{ L}$$

$$M = 0.1 \text{ M}$$

$$n = M \times V$$

$$= 0.1 \times 0.1$$

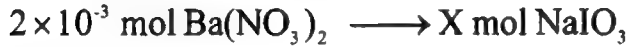
$$= 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\frac{2 \times 10^{-3}}{1} = 2 \times 10^{-3}$$

$$\frac{1 \times 10^{-2}}{2} = 5 \times 10^{-3}$$

الأصغر ← هو العامل المحدد L.R

نلاحظ أن (NaIO_3) هي المادة الزائدة (excess) ولحساب الكمية الزائدة منها، سوف نقوم بحساب عدد مولات NaIO_3 المتفاعلة مع $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ كالتالي:



$$n_{\text{NaIO}_3} = 2 \times 2 \times 10^{-3} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

المتفاعلة

$$n_{\text{NaIO}_3}^{\text{الزائدة}} = n_{\text{NaIO}_3}^{\text{الأصلية}} - n_{\text{NaIO}_3}^{\text{المتفاعلة}}$$

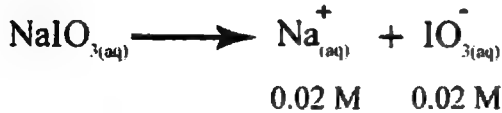
$$= (1 \times 10^{-2}) - (4 \times 10^{-3}) = 6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{NaIO}_3] = \frac{n}{V_{\text{Total}}} = \frac{6 \times 10^{-3}}{0.2 + 0.1} = 0.02 \text{ M}$$

الزائدة

الحجم الكلي

الآن يصبح السؤال كالسابق



$$K_{sp} = [Ba^{+2}] [IO_3^-]^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = (X) (0.02 + 2X)^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = (X) (0.02)^2$$

تخفف

$$X = 3.925 \times 10^{-6} M$$

الأحماض

(acids)

حمض قوي
(strong acids)

تتفكك كلياً عند ذوبانها بالماء
"complete dissociation"



مثال:

HBr, HClO₄, HNO₃, HCl,
..... الخ H₂SO₄

حمض ضعيف
(weak acids)

تتفكك جزئياً عند ذوبانها بالماء
"partial dissociation"



مثال:

CH₃CO₂H, HF, HCN,
..... الخ HClO

حساب PH لمحاليل الأحماض القوية

Calculating the PH of Strong Acid Solutions

* بما أن الحمض القوي يتفكك كلياً "Complete dissociation" فإننا نستطيع حساب تركيز $[H^+]$ من تركيز الحمض القوي.



Example:

Calculate PH of (0.001) M HNO_3 .

Solution:

$$\begin{aligned} [H^+] &= [HNO_3] = 0.001 \text{ M} \\ \Rightarrow PH &= -\log [H^+] \\ &= -\log (0.001) = 3 \end{aligned}$$

Example:

Calculate PH of 2.3×10^{-4} M H_2SO_4 .

Solution:

$$\begin{aligned} [H^+] &= 2 \times [H_2SO_4] \\ &= 2 \times (2.3 \times 10^{-4}) = 4.6 \times 10^{-4} \text{ M} \\ \Rightarrow PH &= -\log [H^+] \\ &= -\log (4.6 \times 10^{-4}) = 3.34 \end{aligned}$$

Example:

Calculate PH of 3.46×10^{-9} M HCl.

Solution:

$$[H^+] = [HCl] = 3.46 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$PH = -\log [H^+]$$

$$= -\log (3.46 \times 10^{-9}) = 8.46$$

* وهذه القيمة غير مقبولة بناتاً، لأنه يستحيل أن يكون لدينا وسط حامضي و PH له أكثر من ٧.

* لذلك نأخذ هنا PH للماء المتعادل وتساوي (٧).

$$PH = 7$$

حساب PH لمحاليل الأحماض الضعيفة

Calculating the PH of weak acid solutions



* بما أن الأحماض الضعيفة تتفكك بشكل جزئي فإننا لا نستطيع معرفة $[H^+]$ مباشرة من تركيز الحمض الضعيف بل يجب الاعتماد (K_a).

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

K_a = ثابت تفكك الحمض

* $K \uparrow \Rightarrow [H^+] \uparrow \Rightarrow \text{acidity} \uparrow \Rightarrow \text{"strength of acid"} \uparrow$

قوة الحمض

* يوجد عدة طرق للحل على هذا القانون، سوف أذكرها بقوانين مبسطة

يسهل حفظها على الطالب سأذكر أحدها الآن والباقي سيذكر لاحقاً.

✱ إذا أعطي بالسؤال $[HA]$ (حمض ضعيف) و (K_a) لنفس الحمض فإن القانون لحساب $[H^+]$ هو .

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]}$$



✱ $[HA]$ تدل على تركيز الحمض الضعيف (weak acid)، ونعرف من السؤال أنه ضعيف بسبب قيمة (K_a) التي تعطى له.

Example:

Calculate the PH of (0.1 M) aqueous solution of hypochlorous acid (HOCl, $K_a = 3.5 \times 10^{-8}$).

Solution:

$$\begin{aligned} [H^+] &= \sqrt{K_a \times [HA]} \\ &= \sqrt{(3.5 \times 10^{-8}) \times (0.1)} = 5.95 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{PH} &= -\log [H^+] \\ &= -\log (5.92 \times 10^{-5}) \\ &= 4.23 \end{aligned}$$

Example:

Calculate the PH of (0.034 M) aqueous solution of HF " K_a for HF = 7.2×10^{-4} "

Solution:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]}$$

$$[H^+] = \sqrt{(7.2 \times 10^{-4}) \times (0.034)} = 4.95 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{PH} &= -\log [H^+] \\ &= -\log (4.95 \times 10^{-3}) = 2.3 \end{aligned}$$

Percent Dissociation

نسبة التفكك المئوية للحمض

$\text{Percent Dissociation} = \frac{[H^+]}{[HA]} \times 100\%$

Example:

Calculate the percent dissociation of 0.16 M acetic acid ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

Solution:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]}$$

$$= \sqrt{(1.8 \times 10^{-5}) \times (0.16)} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{Percent dissociation} = \frac{[H^+]}{[HA]} \times 100\%$$

$$= \frac{1.7 \times 10^{-3}}{0.16} \times 100\% = 1.06\%$$



Example:

Lactic acid (0.1 M) is 3.7% dissociated, calculate the value of K_a for this acid.

حمض اللاكتيك بتركيز (0.1 M) يتفكك بنسبة ٣,٧% ، احسب قيمة K_a لهذا الحمض.

Solution:

$$\text{Percent dissociation} = \frac{[H^+]}{[HA]} \times 100\%$$

$$3.7 = \frac{[H^+]}{0.1} \times 100$$

$$\Rightarrow [H^+] = 3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

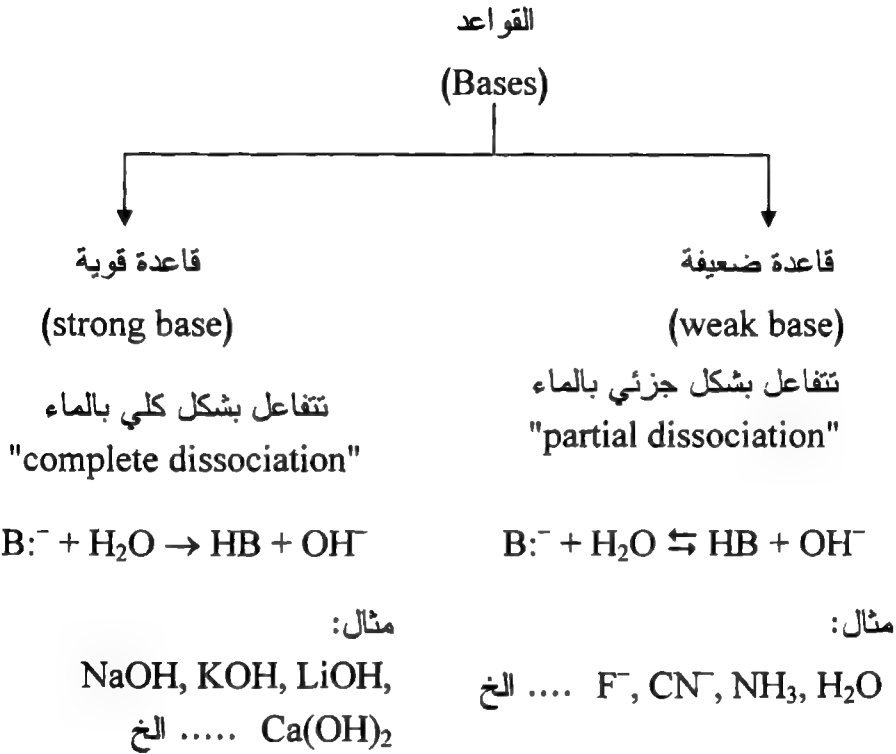
$$[H^+] = \sqrt{K_a \times [HA]}$$

$$3.7 \times 10^{-3} = \sqrt{K_a \times 0.1}$$

بتربيع طرفي المساواة للتخلص من الجذر

$$(3.7 \times 10^{-3})^2 = K_a \times 0.1$$

$$K_a = 1.4 \times 10^{-4}$$



حساب PH للقواعد القوية

Calculating PH for Strong Bases

* نستطيع معرفة تركيز [OH⁻] من تركيز القاعدة القوية. 

$$[OH^-] = [NaOH] = [KOH] = [LiOH] = 2 \times [Ca(OH)_2]$$

Example:

Calculate the PH of a 5×10^{-2} M NaOH solution.

Solution:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{POH} = -\log (5 \times 10^{-2}) = 1.3$$

$$14 = \text{PH} + \text{POH}$$

$$14 = \text{PH} + 1.3$$

$$\text{PH} = 12.7$$

Example:

Calculate the PH of a 3.6×10^{-3} M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution.

Solution:

$$[\text{OH}^-] = 2 \times [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 2 \times (3.6 \times 10^{-3}) = 7.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{POH} = 2.14$$

$$\text{PH} = 14 - 2.14 = 11.85$$

Calculating PH for weak bases حساب PH للقواعد الضعيفة



$$K_b = \frac{[\text{HA}] [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

K_b = dissociation constant for bases ثابت تفكك القواعد

$[\text{A}^-]$ = concentration of weak base تركيز القاعدة الضعيفة

* إذا أعطي بالسؤال تركيز القاعدة الضعيفة $[\text{A}^-]$ و K_b لنفس القاعدة
فإن القانون المستخدم:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times [\text{A}^-]}$$



Example:

Calculate the PH for a 15.0 M solution of NH_3 ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$).

Solution:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b \times [\text{A}^-]} \\ &= \sqrt{(1.8 \times 10^{-5}) \times (15)} \\ &= 0.0164 \\ \text{POH} &= -\log [\text{OH}^-] \\ &= -\log (0.0164) = 1.78 \\ \text{PH} &= 14 - 1.78 = 12.22 \end{aligned}$$

Example:

Calculate the PH of a (1.0 M) solution of methylamine ($K_b = 4.38 \times 10^{-4}$).

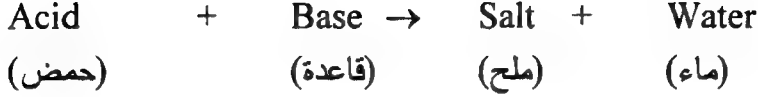
Solution:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b \times [\text{A}^-]} \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{(4.38 \times 10^{-4}) \times (1)} = 0.021 \text{ M} \\ \text{POH} &= -\log (0.021) = 1.68 \\ \text{PH} &= 14 - 1.68 = 12.32 \end{aligned}$$

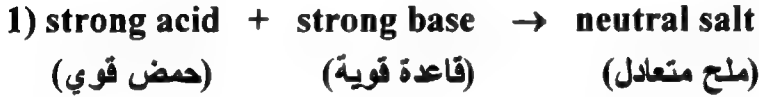
$$\text{Percent Dissociation} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \times 100\%$$

الصفات الحامضية والقاعدية للأملاح

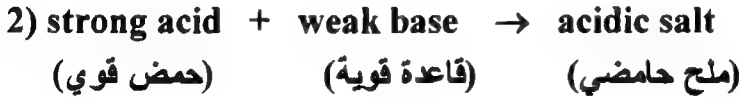
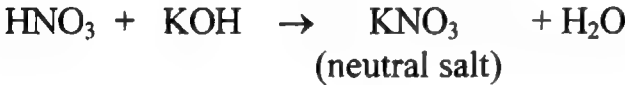
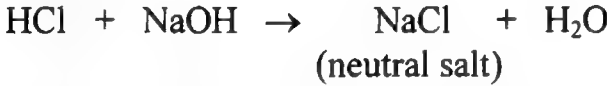
Acid-Base Properties of Salts



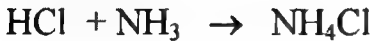
* الملح الناتج من هذا التفاعل قد يمتلك صفات حامضية أو قاعدية أو متعادلة حسب العلاقات التالية.

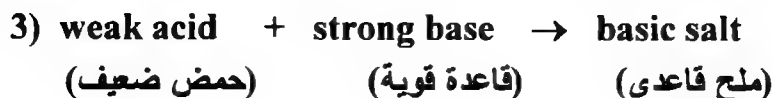


Example:

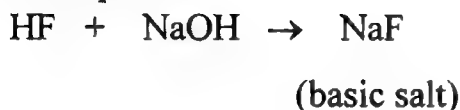


Example:





Example:



$$K_w = K_a \times K_b$$

K_a = for weak acid (HA) (للحمض الضعيف)

K_b = for conjugate base (A-) (للقاعدة المرافقة)

Example:

K_a for HF = 7.2×10^{-4}

$$\Rightarrow K_b \text{ for } F^- = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{7.2 \times 10^{-4}} = 1.39 \times 10^{-11}$$

$$14 = PK_a + PK_b$$

$PK_a = -\log K_a$

$PK_b = -\log K_b$

✱ إذا أعطي بالسؤال تركيز القاعدة الضعيفة "وتكون على شكل ملح" مع K_a للحمض المرافق، توجد (K_b) للقاعدة ثم نقوم بالحل كالسابق.

Example:

Calculate the PH of a (0.3 M) NaF solution, the K_a value for HF is 7.2×10^{-4} .

Solution:

$$K_w = K_a \times K_b$$

$$1 \times 10^{-14} = (7.2 \times 10^{-4}) \times (K_b)$$

$$\Rightarrow K_b = 1.38 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [A^-]}$$

$$= \sqrt{1.38 \times 10^{-11} \times 0.3} = 2 \times 10^{-6}$$

$$\Rightarrow POH = -\log (2 \times 10^{-6}) = 5.69$$

$$PH = 14 - 5.69 = 8.31$$

✱ إذا أعطي بالسؤال تركيز الحمض الضعيف "ويكون على شكل ملح" مع K_b للقاعدة المرافقة، نوجد K_a ثم نقوم بالحل كالسابق.

Example:

Calculate the PH of a (0.10 M) NH_4Cl solution. The K_b value for NH_3 is 1.8×10^{-5} .

Solution:

$$K_w = K_a \times K_b$$

$$1 \times 10^{-14} = K_a \times (1.8 \times 10^{-5})$$

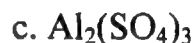
$$K_a = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow [H^+] &= \sqrt{K_a \times [HA]} \\ &= \sqrt{(5.6 \times 10^{-10}) \times (0.1)} \\ &= 7.5 \times 10^{-6} \text{ M}\end{aligned}$$

$$\text{PH} = 5.12$$

Example:

Predict whether an aqueous solution of each of the following salts will be acidic, basic, or neutral.



توقع إذا كانت محاليل الأملاح التالية حامضية أو قاعدية أو متعادلة.

Solution:

نقوم بكتابة مصدر كل ملح (الحمض + القاعدة).



(weak Base) (weak acid)

$$K_b = 5.6 \times 10^{-10} \quad K_a = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\Rightarrow K_a = K_b \Rightarrow \text{neutral salt}$$



(weak acid) (weak base)

$$K_a = 5.6 \times 10^{-10} \quad K_b = 1.6 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow K_b > K_a \Rightarrow \text{Basic salt}$$



(weak acid) (weak base)

$$K_a = 1.4 \times 10^{-5} \quad K_b = 8.3 \times 10^{-13}$$

$$\Rightarrow K_a > K_b \Rightarrow \text{acidic salt}$$

محاليل الحموض والقواعد التي تحتوي أيون مشترك

Solutions of acids or bases containing a common ion

* إذا ورد بالسؤال تركيز الحمض الضعيف [HA] وقاعدته المرافقة [A⁻] مع (K_a) أو (K_b) نستخدم القانون التالي لحساب (PH).

$$PH = PK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$



Example:

Calculate the PH of a solution containing (0.75 M), Lactic acid (K_a = 1.4×10⁻⁴) and (0.25) M sodium Lactate.

Solution:

Lactic acid = HA

Sodium lactate = A⁻

$$\Rightarrow PK_a = -\log K_a = -\log (1.4 \times 10^{-4}) = 3.85$$

$$\Rightarrow PH = PK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PH = 3.85 + \log \left(\frac{0.25}{0.75} \right) = 3.38$$

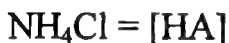
Example:

Calculate the PH of a solution containing (0.25 M). NH_3 " $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$) and (0.40 M) NH_4Cl .

Solution:



أعطي لها بالسؤال K_b



$K_w = K_a \times K_b$

$1 \times 10^{-14} = K_a \times (1.8 \times 10^{-5})$

$\Rightarrow K_a = 5.55 \times 10^{-10} \Rightarrow \text{PK}_a = 9.25$

$\text{PH} = \text{PK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

$\text{PH} = 9.25 + \log \left(\frac{0.25}{0.4} \right)$

$\text{PH} = 9.05$

Buffered Solutions

المحلول المنظم

هو محلول يتكون من حمض ضعيف مع قاعدته المرافقة أو قاعدة ضعيفة مع حمضه المرافق "نفس الأيون المشترك"، ويقام أي تغيير بالـ (PH) عند إضافة بروتونات (H^+) أو أيون الهيدروكسيد (OH^-).

Example:

- 1) $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$
- 2) HF / NaF
- 3) HCN / NaCN
- 4) $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$

* أما HCl/NaCl فلا يصلح أن يكون محلول منظم لأن HCl حمض قوي (strong acid).
 (المحلول المنظم)
 Buffered solution

* عند إضافة حمض قوي فإن تركيز $[H_3O^+]$ يزداد وبذلك يتجه التفاعل لليسار مما يؤدي إلى:



* عند إضافة قاعدة قوية فإن تركيز $[H_3O^+]$ يقل وبذلك يتجه التفاعل لليمين مما يؤدي إلى:



باختصار:

- * عند إضافة حمض فإن الحمض (HA) يزداد والقاعدة (A^-) تقل.
- * عند إضافة قاعدة فإن القاعدة (A^-) تزداد والحمض (HA) يقل.
- * الحل بالمحلول المنظم مشابه تماماً له بالأيون المشترك فقط مع اختلاف حساب $[A^-]$ ، $[HA]$ بعد إضافة الحمض أو القاعدة القوية.

Example:

Calculate the change in PH that occurs when (0.1 mol) solid NaOH is added to (2 L) of the buffered solution (0.5 M HF, 0.72 M NaF, $K_a = 7.2 \times 10^{-4}$).

احسب التغير الحاصل في قيمة الـ PH عند إضافة (٠,١) مول من NaOH الصلب لمحلول منظم حجمه (2 L) يتكون من (0.5 M HF ، 0.72 M NaF). ($K_a = 7.2 \times 10^{-4}$)

Solution:

PH قبل إضافة NaOH (١)

$$PH = PK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PK_a = -\log K_a = -\log (7.2 \times 10^{-4}) = 3.14$$

$$PH = 3.14 + \log \left(\frac{0.72}{0.5} \right) = 3.3$$

PH بعد إضافة 0.1 مول من NaOH (٢)

* نحسب عدد مولات (HA)، (A⁻) قبل الإضافة.

$$n_{(HA)} = M \times V = 0.5 \times 2 = 1 = 1 \text{ mol}$$

$$n_{(A^-)} = M \times V = 0.72 \times 2 = 1.44 \text{ mol}$$

* نحسب عدد مولات (HA)، (A⁻) بعد الإضافة

عند إضافة (NaOH) فإن عدد مولات A⁻ يزداد و HA يقل بمقدار

عدد مولات NaOH المضافة.

$$n_{HA}^{\text{الجديد}} = n_{HA} - n_{NaOH} = 1 - 0.1 = 0.99 \text{ mol}$$

$$n_{A^-}^{\text{الجديد}} = n_{A^-} + n_{NaOH} = 1.44 + 0.1 = 1.54 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [HA]_{\text{الجديد}} = \frac{n}{v} = \frac{0.99}{2} = 0.495 \text{ M}$$

$$[A^-]_{\text{الجديد}} = \frac{n}{v} = \frac{1.54}{2} = 0.77 \text{ M}$$

$$\Rightarrow PH = PK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PH = 3.14 + \log \left(\frac{0.77}{0.495} \right) = 3.33$$

$$PH_{\text{change}} = |3.3 - 3.33| = 0.03 \quad (\text{تغير بسيط جداً})$$

التغير بالـ PH

Example:

Calculate the PH of the solution that results when 0.10 mol gaseous HCl is added to (1 L) of buffered solution (0.4 M NH_4Cl), (0.25 M NH_3), ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$).

احسب PH لمحلول يتكون من إضافة (0.1) مول من غاز (HCl) لمحلول منظم بحجم (1 L) يتكون من (0.4 M NH_4Cl ، 0.25 M NH_3)، ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$).

Solution:

نحسب عدد مولات (HA) ، (A-) قبل إضافة (HCl)

$$n_{HA} = M \times V = 0.4 \times 1 = 0.4 \text{ mol}$$

$$n_{A^-} = M \times V = 0.25 \times 1 = 0.25 \text{ mol}$$

✱ نحسب عدد المولات بعد الإضافة

عند إضافة HCl فإن عدد مولات (HA) يزداد و (A-) يقل

$$n_{HA} = n_{HA} + n_{HCl} = 0.4 + 0.1 = 0.5 \text{ mol}$$

الجديد

$$n_{A^-}^{\text{الجديد}} = n_{A^-} - n_{HCl} = 0.25 - 0.1 = 0.15 \text{ mol}$$

$$[HA] = \frac{n}{v} = \frac{0.5}{1} = 0.5 \text{ M}$$

$$[A^-] = \frac{n}{v} = \frac{0.15}{1} = 0.15 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10} \Rightarrow PK_a = 9.25$$

$$PH = PK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PH = 9.25 + \log \left(\frac{0.15}{0.5} \right) = 8.73$$

Buffer Capacity

سعة المحلول المنظم

هي كمية البروتونات (H^+) أو أيون الهيدروكسيد (OH^-) الذي يقوم المحلول المنظم بامتصاصه دون تغيير ملحوظ على الـ PH.

Amount of protons or hydroxide ions the buffer can absorb without a significant change in PH.

✳ تتحدد سعة المحلول المنظمة بكمية $[HA]$ و $[A^-]$.

✳ The capacity of buffered solution is determined by the magnitudes of $[HA]$ and $[A^-]$.

Example:

Calculate the ratio $([HA] / [A^-])$ required for benzoic acid ($K_a = 6.4 \times 10^{-5}$) and its sodium salt to yield a PH of 4.3.

احسب نسبة $([HA] / [A^-])$ اللازمة من حمض البنزويك ($K_a = 6.4 \times 10^{-5}$) وحمضه المرافق لإنتاج محلول له (PH = 4.3).

Solution:

$$PH = PK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$PK_a = -\log (6.4 \times 10^{-5}) = 4.194$$

$$4.3 = 4.194 + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} = 3.4 - 4.194$$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} = 0.106$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \text{anti log } 0.106$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 1.28$$

$$\Rightarrow \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{1}{1.28} = 0.78$$

أسئلة عامة على الوحدة

For a 0.18 M solution of propionic acid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) with a K_a of 1.34×10^{-4} , encircle the correct statement:

- a. the molar concentration of H_3O^+ is 6.44×10^{-12} M.
- b. one cannot assume that $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]$
- c. one cannot assume that the equilibrium molar concentration of propionic acid is equal to 0.18 M
- d. the $\text{pOH} = 11.69$

The correct answer is (b)

Calculate the pH of a 0.20 M sodium fluoride solution. The acid dissociation constant, K_a , for HF is 3.5×10^{-4}

- a. 8.38 b. 5.62 c. 2.90 d. 7.4

The correct answer is (b)

The solubility product constant for $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is 1.5×10^{-11} . encircle the correct statement.

- a. the molar solubility of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is 3.2×10^{-4} M
- b. in a saturated solution of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, the molar concentration of $[\text{OH}^-]$ is 1.5×10^{-4} M
- c. the pH of a saturated solution of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is 10.51
- d. all of the above statements are correct

The correct answer is (b)

Calculate the molar solubility of $\text{Pt}(\text{OH})_2$ given that its K_{sp} is 1×10^{-35}

- a. $1.36 \times 10^{-12} \text{ M}$
- b. $1 \times 10^{-7} \text{ M}$
- c. $1 \times 10^{-17} \text{ M}$
- d. $5 \times 10^{-2} \text{ M}$

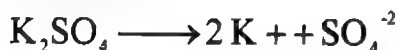
The correct answer is (a)

Use activities to calculate the molar solubility of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in a solution that contained $0.017 \text{ M } \text{K}_2\text{SO}_4$, given that the K_{sp} for $\text{Zn}(\text{OH})_2$ is equal to 3.0×10^{-16}

- a. 6.2×10^{-6}
- b. 5.3×10^{-7}
- c. 3.8×10^{-4}
- d. 1.9×10^{-3}

The correct answer is (a)

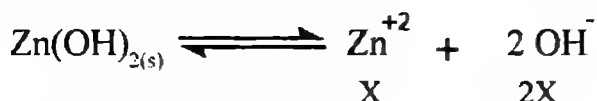
Solution:



$$0.017 \text{ M} \quad 2 \times 0.017 \quad 0.017$$

$$= 0.034 \text{ M}$$

$$\mu = \frac{1}{2} ((0.034)(1)^2) + ((0.017)(-2)^2) = 0.051 = 0.05$$



$$K_{sp} = (a_{\text{Zn}^{+2}})(a_{\text{OH}^{-}})$$

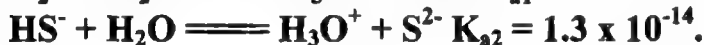
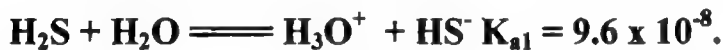
$$K_{sp} = (\gamma_{\text{Zn}^{+2}})(\gamma_{\text{OH}^{-}})^2 [\text{Zn}^{+2}][\text{OH}^{-}]^2$$

ومن الجدول الذي يعطي قيم γ عند $\mu=0.05$

$$\Rightarrow \gamma_{\text{Zn}^{+2}} = 0.48$$

$$\gamma_{\text{OH}^{-}} = 0.81$$

**The solubility product constant for FeS is 8.0×10^{-19} .
Calculate the equilibrium solubility of FeS in a solution
with a constant $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ of $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ given that.**



a) $3.5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

b) $6.2 \times 10^{-1} \text{ M}$.

c) $3.9 \times 10^{-9} \text{ M}$.

d) $6.8 \times 10^{-5} \text{ M}$.

e) $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

The correct answer is (e)

The solubility products for a series of iodates are:-



The order of decreasing molar solubilities of these compounds in water is :-

- a) $\text{La}(\text{IO}_3)_3 > \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 = \text{AgIO}_3$
- b) $\text{La}(\text{IO}_3)_3 > \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 > \text{AgIO}_3$
- c) $\text{AgIO}_3 > \text{La}(\text{IO}_3)_3 > \text{Sr}(\text{IO}_3)_2$
- d) $\text{La}(\text{IO}_3)_3 = \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 > \text{AgIO}_3$
- e) $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 > \text{La}(\text{IO}_3)_3 > \text{AgIO}_3$

The correct answer is (e)

Solution:

1)

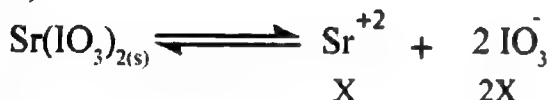


$$K_{sp} = [\text{Ag}^{+}] [\text{IO}_3^{-}]$$

$$3 \times 10^{-8} = (\text{X}) (\text{X})$$

$$\Rightarrow \text{X} = \sqrt{3 \times 10^{-8}} = 1.73 \times 10^{-4} \text{ M}$$

2)



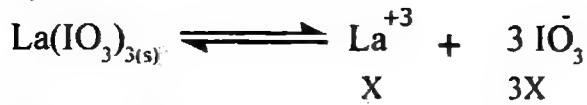
$$K_{sp} = [\text{Sr}^{+2}] [\text{IO}_3^{-}]^2$$

$$3.3 \times 10^{-7} = (\text{X}) (2\text{X})^2$$

$$3.3 \times 10^{-7} = 4 \text{X}^3$$

$$\Rightarrow \text{X} = \sqrt[3]{\frac{3.3 \times 10^{-7}}{4}} = 4.35 \times 10^{-4} \text{ M}$$

3)



$$K_{sp} = [\text{La}^{+3}] [\text{IO}_3^-]^3$$

$$6.2 \times 10^{-12} = (\text{X}) (3\text{X})^3$$

$$6.2 \times 10^{-12} = 27 \text{X}^4$$

$$\Rightarrow \text{X} = \sqrt[4]{\frac{6.2 \times 10^{-12}}{27}} = 6.92 \times 10^{-4} \text{ M}$$



←
Molar Solubility ↑

للتواصل مع المؤلف

0795306216

الوحدة السادسة

Chapter Six

تأثير المحاليل الكهربية على
الإتزان الكيميائي

**Effect Electrolytes on
Chemical Equilibria**

في الوحدات السابقة كان تعاملنا في حساب ثوابت الإتزان (equilibrium constant) وباقي الحسابات على التركيز المولاري (Molar concentration) للمواد على فرض أن هذا التركيز هو التركيز الفعلي للمادة داخل المحلول.

في هذه الوحدة سوف ننقل لمصطلح أكثر دقة وفاعلية من التركيز وهو الفاعلية (activity (a) والتي تدل على التركيز الحقيقي للمادة داخل المحلول، ونستطيع إيجاد الفاعلية من معامل الفاعلية (activity coefficient (γ) والتركيز المولاري للمادة ([A]).

تتساوى الفاعلية والتركيز المولاري عن تراكيز منخفضة للمواد (dilluted solutions)، لذلك في هذه المحاليل نستطيع استخدام التركيز المولاري بدل الفاعلية.

كان تأثير الأيونات (Electrolytes) في الوحدات السابقة كان محصوراً بالأيون المشترك (common ion) الذي يدخل بشكل مباشر في الحسابات، أما في هذه الوحدة سوف ندرس تأثير باقي الأيونات في المحلول وذلك بحساب القوة الأيونية (Ionic strength (μ) وتأثيرها المباشر على معامل الفاعلية (activity coefficient) وبذلك على الفاعلية.

Such equilibria are also affected by the concentrations of electrolytes in solution that may not participate directly in the reaction.

في الوحدات السابقة كنا نتعامل مع ثوابت يطلق عليها اسم ثوابت الديناميكية الحرارية (Thermodynamics constants) وهي $(K_{sp}, K_{a}, K_{b}, \dots)$ والتي كانت تعتمد على التركيز المولاري $([A])$ في حساباتها.

Example:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

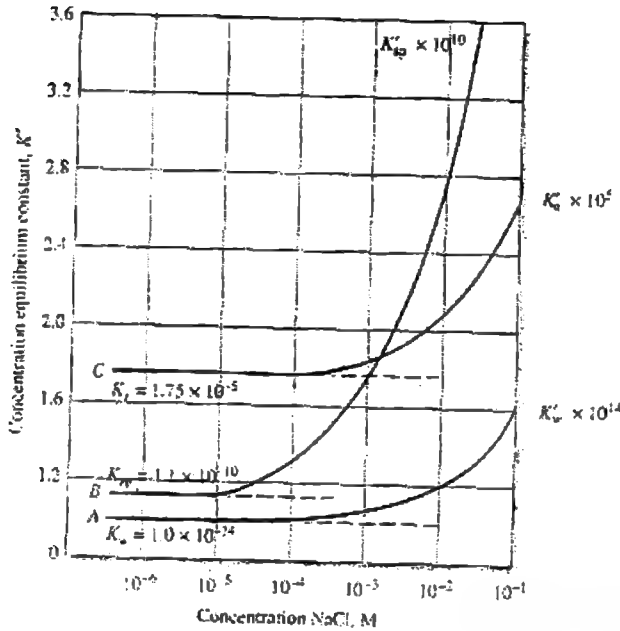
أما في هذه الوحدة سيكون تعاملنا مع ثوابت يطلق عليها اسم الثوابت التحليلية (analytical constants) وهي $(K_{sp}, K_{a}, K_{b}, \dots)$ والتي تعتمد على الفاعلية في حساباتها.

Example:

$$K_a = \frac{[a_{H_3O^+}][a_{A^-}]}{[a_{HA}]}$$

كما قلنا في بداية هذه الوحدة أنه عند تراكيز منخفضة فإن التركيز المولاري يتساوى مع الفاعلية وبذلك تصبح الثوابت الديناميكية الحرارية

(Thermo dynamics constants) والثوابت التحليلية (analytical constants) متساويان والرسم التالي يوضح هذه النقطة



تأثير القوى الأيونية

The effect of ionic strength

سوف ندرس تأثير الأيونات بتركيز الأيونات وشحنتها على المحلول وذلك بحساب ما يدعى بالقوى الأيونية (μ) (Ionic strength)

حفظ

$$\mu = \frac{1}{2}([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2 + \dots)$$

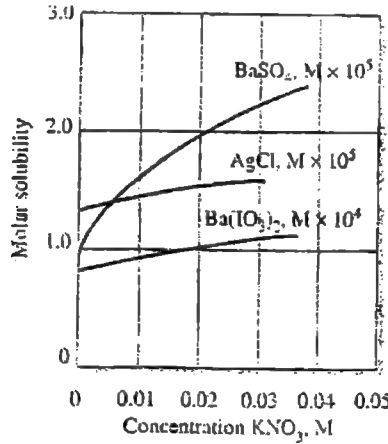
$[A], [B], [C]$ = concentration of the ionic A, B, C.

تراكيز الأيونات A, B, C

Z = charge of the ions شحنة الأيونات

ويكون حساب القوى الأيونية لجميع الأيونات في المحلول

لاحظ هذه الرسمة تدل على مدى تأثير الذائبية (solubility) لبعض المركبات بالقوى الأيونية (μ) المتمثلة بتركيز (KNO_3)



ونلاحظ من هذه الرسمة أنه كلما زادت القوى الأيونية (μ) (بزيادة تركيز KNO_3) إزدادت الذائبية (Solubility)

$[\text{KNO}_3] \uparrow \Rightarrow \mu \uparrow \Rightarrow \text{Solubility} \uparrow$

Example:

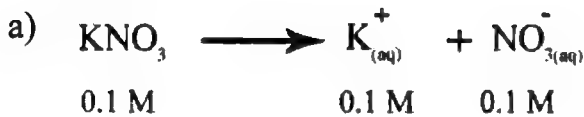
Calculate the ionic strength of:

- (a) a 0.1 M solution of KNO_3
 (b) a 0.1 M solution of Na_2SO_4

احسب القوى الأيونية :-

- (a) محلول بتركيز (0.1 M) من KNO_3
 (b) محلول بتركيز (0.1 M) من Na_2SO_4

Solution:



لأنه تفكك كامل

$$\mu = \frac{1}{2} [(0.1)(1)^2 + (0.1)(-1)^2] = 0.1 \text{ M}$$



$$\mu = \frac{1}{2} [(0.2)(1)^2 + (0.1)(-2)^2] = 0.3 \text{ M}$$

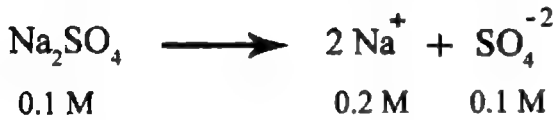
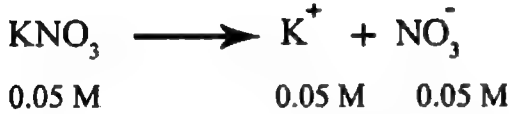
Example:

What is the ionic strength of a solution that is 0.05 M in KNO_3 and 0.1 M in Na_2SO_4 ?

احسب القوى الأيونية لمحلول يتكون من (0.05 M) من KNO_3 و (0.1 M) من Na_2SO_4 ؟

Solution:

نلاحظ وجود كلا المركبين في نفس المحلول



$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} [(0.05)(1)^2 + (0.05)(-1)^2 + (0.2)(1)^2 + (0.1)(-2)^2] \\ &= 0.35 \text{ M} \end{aligned}$$

نستطيع إيجاد القوى الأيونية (μ) بطريقة أخرى حسب نوع الأيون، وبالنظر إلى هذا الجدول:

Effect of charge in ionic strength

<i>Type Electrolyte</i>	<i>Example</i>	<i>Ionic Strength*</i>
1:1	NaCl	c
1:2	Ba(NO ₃) ₂ , Na ₂ SO ₄	3c
1:3	Al(NO ₃) ₃ , Na ₃ PO ₄	6c
2:2	MgSO ₄	4c

*c =molarity of the salt

(c) تمثل تركيز المركب الأصلي.

نلاحظ أنه باستطاعتنا حساب القوى الأيونية (μ) مباشرة من تركيز المركب أو الملح.

Example:

a) 0.1 M KNO₃

$$\text{KNO}_3 (1:1) \Rightarrow \mu = c = 0.1 \text{ M}$$

b) 0.1 M Na₂SO₄

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 (1:2) \Rightarrow \mu = 3c = 3 \times 0.1 = 0.3$$

c) 0.1 M MgSO₄

$$\text{MgSO}_4 (2:2) \Rightarrow \mu = 4c = 4 \times 0.05 = 0.2 \text{ M}$$

معامل الفاعلية (γ) Activity coefficient

نستطيع حساب الفاعلية م (a_x) من التركيز المولاري ($[X]$) ومعامل الفاعلية (γ) حسب المعادلة التالية:

$$a_x = [X] \gamma_x$$

ونستطيع إيجاد γ_x بالاعتماد على القوى الأيونية ونوع الأيون المراد حساب الفاعلية له حسب الجدول التالي:

Activity Coefficients for ions at 25°C

Ion	Activity Coefficients at Indicated Ionic Strength					
	a_x , nm	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
H_3O^+	0.9	0.967	0.934	0.913	0.85	0.83
Li^+ , $C_6H_5COO^-$	0.6	0.966	0.930	0.907	0.83	0.80
Na^+ , IO_3^- , HSO_3^- , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, OAc^-	0.4 - 0.45	0.965	0.927	0.902	0.82	0.77
OH^- , F^- , SCN^- , HS^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- , MnO_4^-	0.35	0.965	0.926	0.900	0.81	0.76
K^+ , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , $HCOO^-$	0.3	0.965	0.925	0.899	0.81	0.75
Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , NH_4^+	0.25	0.965	0.925	0.897	0.80	0.75
Mg^{2+} , Be^{2+}	0.8	0.872	0.756	0.690	0.52	0.44
Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Phthalate $^{2-}$	0.6	0.870	0.748	0.676	0.48	0.40
Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-}	0.5	0.869	0.743	0.668	0.46	0.38
Pb^{2+} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$	0.45	0.868	0.741	0.665	0.45	0.36
Hg_2^{2+} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, Cr_4^{2-} , HPO_4^{2-}	0.40	0.867	0.738	0.661	0.44	0.35
Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+}	0.9	0.737	0.540	0.443	0.24	0.18
PO_4^{3-} , $Fe(CN)_6^{3-}$	0.4	0.726	0.505	0.394	0.16	0.095
Th^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Sn^{4+}	1.1	0.587	0.348	0.252	0.10	0.063
$Fe(CN)_6^{4-}$	0.5	0.569	0.305	0.200	0.047	0.020

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

دائماً تكون قيمة معامل الفاعلية (γ_x) ($1 \geq \gamma_x$)

عند تركيز منخفض جداً للمحلول (very diluted solution) يصبح معامل الفاعلية يساوي واحد وبذلك تتساوى كل من الفاعلية (a_x) والتركيز المولاري ($[X]$)

$$a_x = [X] \gamma_x$$

$$\text{at very diluted solution} \Rightarrow \gamma_x = 1$$

$$\Rightarrow a_x = [X]$$

ولإعطاء مثال على كيفية التعامل مع الفاعلية في الحسابات نعود إلى قانون ثابت حاصل ضرب الذائبية ((Solubility product constant (Ksp))



$$\Rightarrow K_{sp} = (a_x)^m (a_y)^n$$

ونتذكر بأن

$$a_x = [X] \gamma_x$$

$$\Rightarrow K_{sp} = [X]^m \gamma_x^m [Y]^n \gamma_y^n$$

$$K_{sp} = \gamma_x^m \gamma_y^n [X]^m [Y]^n$$

$$K_{sp} = \gamma_x^m \gamma_y^n K_{sp}'$$

هذا هو حاصل ضرب الذائبية
التركيزي

Concentration solubility
product constant

حاصل ضرب الذائبية الديناميكية الحرارية

Thermo dymanic equilibrium constant

وهو ما نحصل عليه من الجداول

γ_x, γ_y هي معاملات الفاعلية للأيونات الناتجة، نجدها من الجداول السابقة.

صفات معامل الفاعلية (γ)

Properties of activity coefficient

١. معامل الفاعلية يقيس الأيون أو الجزيء من خلال تأثيرها بالإتزان الموجود فيه.

The activity coefficient measure the effectiveness with which that species influences an equilibrium in which it is a participant.

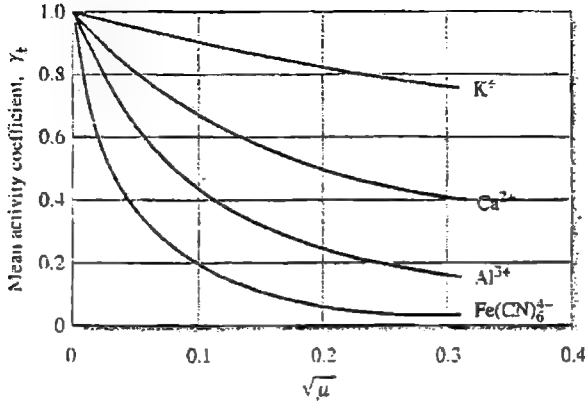
وعند تركيز منخفض جداً (كما ذكرنا سابقاً) فإن قيمة (γ) تقترب من (1) وهذا يؤدي إلى أن تصبح ($a_x = [x]$) ويؤدي أيضاً إلى ($K_{sp} = K_{sp}'$) ($K_b = K_b'$) ($K_a = K_a'$).

٢. معامل الفاعلية لأي جزيء لا يعتمد طبيعة الأيون لكن يعتمد على القوى الأيونية للمحلول.

The activity coefficient for a given species is independent of the nature of electrolyte and dependent only on the ionic strength.

٣. معامل الفاعلية يصغر كلما زادت الشحنة المحمولة للأيون المراد حساب معامل الفاعلية له والرسم التالية توضح هذه النقطة.

Activity coefficient of an ion departs farther from unity as the charge carried by the species increase.



نلاحظ من هذه الرسمة

$$\text{Charge} \uparrow \Rightarrow \mu \uparrow \Rightarrow \gamma \downarrow$$

٤. معامل الفاعلية للجزيئات غير المشحونة يساوي (1) بغض النظر عن قيمة القوى الأيونية بالمحلول.

Activity coefficient of uncharged molecule is approximately unity regardless of ionic strength.

٥. عند نفس القوى الأيونية فإن الأيونات التي تمتلك نفس الشحنة تمتلك نفس معامل الفاعلية (γ) والجدول الذي يعطي قيم معامل الفاعلية للأيونات يوضح هذه النقطة.

At any given ionic strength, the activity coefficient of ions of the same charge are approximately equal.

The Debye – Hückel Equation.

نستطيع من هذه المعادلة حساب معامل الفاعلية (γ) لأيون معين على شحنته ومعدل حجمه وهي كالتالي:

$$-\log \gamma_x = \frac{0.51 (Z_x)^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \alpha_x \sqrt{\mu}}$$

γ_x = activity coefficient معامل الفاعلية

Z_x = charge on the species x شحنة الأيون

μ = ionic strength of the solution القوى الأيونية للمحلول

α_x = effective diameter of the hydrated ion (x) (nm)

القطر الفعال لأيون (x) المائي بوحدة (nm)

Example:

Calculate the activity coefficient for Hg^{2+} in a solution that has an ionic strength of 0.085 M. use 0.5 nm for the effective diameter of the ion.

احسب معامل الفاعلية لأيون Hg^{2+} في محلول يمتلك قوى أيونية تساوي (0.085 M)، استخدم (0.5 nm) كقيمة قطر الأيون الفعال؟

Solution:

$$-\log \gamma_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{0.51 (2)^2 \sqrt{0.085}}{1 + 3.3 \times 0.5 \sqrt{0.085}} = 0.397$$

ولو عدنا إلى الجدول السابق الذي يعطي قيم (γ_x) لوجدنا أنه عند $(M=0.085)$ لوجدنا أن قيمة $(\gamma_{Hg^{2+}} = 0.4)$ وهي قيمة قريبة لهذا الرقم.

حسابات الاتزان باستخدام معامل الفاعلية

Equilibrium calculations using activity coefficient

سوف أوضح الآن بعض الأمثلة على مواضيع مرت معنا وهي ثوابت الاتزان لكن باستخدام الفاعلية (a) بدل التراكيز.

Example:

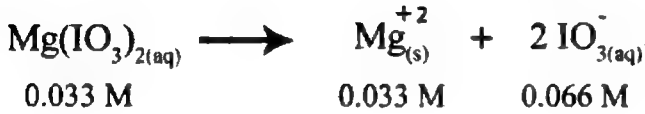
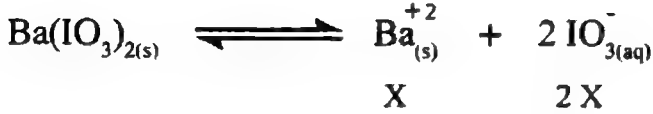
Find the relative error introduced by neglecting activities in calculating the solubility of $Ba(IO_3)_2$ in a 0.033 M solution of $Mg(IO_3)_2$, the thermodynamic solubility product for $Ba(IO_3)_2$ is 1.57×10^{-9} .

احسب الخطأ النسبي الناتج عن حذف الفاعلية في حساب ذائبية $Ba(IO_3)_2$ في محلول يتكون من (0.033 M) من $Mg(IO_3)_2$ ، ثابت حاصل ضرب الذائبية الديناميكية الحرارية ($K_{sp}=1.57 \times 10^{-9}$) لـ $Ba(IO_3)_2$ ؛

Solution:

سوف أقوم بحساب الذائبية بطريقتين

(١) بالطريقة القديمة وهي باستخدام التراكيز ($[]$) في عملية الحساب.



$$\Rightarrow K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{+2}] [\text{IO}_3^{-}]^2$$

$$1.57 \times 10^{-9} = (\text{X}) (0.066 + 2\text{X})^2$$

تُهمل لأن قيمة K_{sp} صغيرة جداً

$$1.57 \times 10^{-9} = (\text{X}) (0.066)^2$$

$$\Rightarrow \text{X} = 3.6 \times 10^{-7}\text{ M}$$

(٢) بالطريقة الحديثة وهي استخدام الفاعلية (a) بدل التراكيز.

$$K_{\text{sp}} = (a_{\text{Ba}^{+2}}) (a_{\text{IO}_3^{-}})^2$$

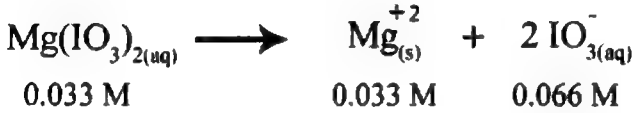
$$K_{\text{sp}} = (\gamma_{\text{Ba}^{+2}} [\text{Ba}^{+2}]) (\gamma_{\text{IO}_3^{-}} [\text{IO}_3^{-}])^2$$

$$K_{\text{sp}} = (\gamma_{\text{Ba}^{+2}}) (\gamma_{\text{IO}_3^{-}})^2 [\text{Ba}^{+2}] [\text{IO}_3^{-}]^2$$

$$\frac{K_{sp}}{(\gamma_{Ba^{+2}})(\gamma_{IO_3^-})^2} = [Ba^{+2}][IO_3^-]$$

وهي تساوي K_{sp}

ولإيجاد كل من $(\gamma_{Ba^{+2}})$ $(\gamma_{IO_3^-})$ لابد من حساب القوى الأيونية (μ) أولاً ثم العودة للجدول السابق.



$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} [0.033(2)^2 + 0.066(-1)^2] \\ &= 0.099 \text{ M} \approx 0.1 \text{ M} \end{aligned}$$

وبالعودة للجدول السابق

$$\gamma_{Ba^{+2}} = 0.38$$

$$\gamma_{IO_3^-} = 0.77$$

$$\frac{1.57 \times 10^{-9}}{(0.38)(0.77)^2} = (X)(0.066 + 2X)^2$$

$$6.97 \times 10^{-9} = (X)(0.066)^2$$

$$X = 1.6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

تُهمل

من الخطوة الأولى

من الخطوة الثانية

$$\begin{aligned} \text{Relative error} &= \frac{(3.6 \times 10^{-7}) - (1.6 \times 10^{-6})}{1.6 \times 10^{-6}} \times 100\% \\ &= -77\% \end{aligned}$$

Example:

Use activities to calculate the hydronium ion concentration in a 0.120 M solution of HNO_2 that is also 0.050 M in NaCl . What is the relative percent error incurred by neglecting activity corrections?

استخدم الفاعلية لحساب تركيز أيون الهيدرونيوم في محلول بتركيز (0.120 M) من HNO_2 ويحتوي أيضاً (0.05 M) من NaCl ، وما هو الخطأ النسبي عند عدم استخدام الفاعلية واستخدام التراكيز ($K_a = 7.1 \times 10^{-4}$)

Solution:

(١) سأقوم بحساب $[\text{H}_3\text{O}^+]$ بالاعتماد على التراكيز



$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$

ونتذكر من الوحدات السابقة

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times [\text{HA}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{7.1 \times 10^{-4} \times 0.12} = 9.23 \times 10^{-3} \text{ M}$$

(٢) باستخدام الفاعلية

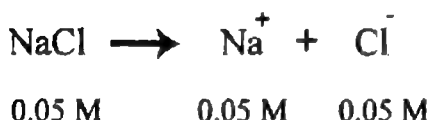
يجب حساب (K_{sp}) أولاً ثم نطبق القانون السابق

$$K_a = \frac{(a_{\text{NO}_2^-})(a_{\text{H}_3\text{O}^+})}{(a_{\text{HNO}_2})}$$

$$K_a = \frac{(\gamma_{\text{NO}_2^-} [\text{NO}_2^-])(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} + [\text{H}_3\text{O}^+])}{(\gamma_{\text{HNO}_2} [\text{HNO}_2])}$$

$$\frac{K_a \gamma_{\text{HNO}_2}}{\gamma_{\text{NO}_2^-} \gamma_{\text{HNO}_2}} = \frac{[\text{NO}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$

نقوم بحساب (μ) لإيجاد الفاعلية ($\gamma_{\text{NO}_2^-}$, $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$, γ_{HNO_2})



$$\mu = \frac{1}{2} [0.05 (1)^2 + 0.05 (-1)^2] = 0.05 \text{ M}$$

من جدول معاملات الفاعلية السابق

$$\gamma_{\text{NO}_2^-} = 0.81$$

$$\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0.85$$

$$\gamma_{\text{HNO}_2} = 1 \text{ (لأنه جزئ متعادل بدون العودة للجدول)}$$

$$K_a' = \frac{7.1 \times 10^{-4} \times 1}{0.85 \times 0.81} = 1.03 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a' \times [\text{HA}]}$$

$$= \sqrt{1.03 \times 10^{-3} \times 0.12} = 1.11 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{Relative error} = \frac{(9.2 \times 10^{-3}) - (1.11 \times 10^{-2})}{1.11 \times 10^{-2}} \times 100\% = -17\%$$

أسئلة عامة على الوحدة

Encircle the correct statement

- a. the concentration based solubility product constant is always lower than the thermodynamic K_{sp} .
- b. For a solution having a constant ionic strength, the activity coefficient for Zn^{2+} is higher than the activity coefficient for Na^+
- c. Activities are always lower than equilibrium molar concentrations in the presence of an electrolyte.
- d. An infinite dilution, one should perform equilibrium calculations using activities not equilibrium molar concentrations.

The correct answer is (c)

Encircle the correct statement

- a. Activity coefficients decrease with increased charge
- b. Even at high ionic strengths, the activity is equivalent to the molar concentration for a molecule such as CH_3COOH
- c. Values of the thermodynamic equilibrium constants approached the concentration-based, only in low ionic strength solutions.
- d. All of the above statements are correct.

The correct answer is (a)

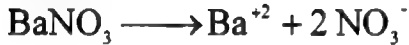
Use activities to calculate the colubility of $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ in 0.0167 m solution of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, given that K_{sp} for $\text{La}(\text{IO}_3)_3 = 1.0 \times 10^{-11}$

b. 3.3×10^{-8}
d. 6.6×10^{-9}

a. 8.1×10^{-14}
c. $1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$

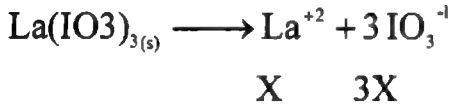
The correct answer is (c)

Solution:



$$0.0167 \text{ M} \quad 0.0167 \text{ M} \quad 2 \times 0.0167 = 0.134 \text{ M}$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{1}{2} \left((0.0167)(2)^2 \right) + \left((0.134)(-1)^2 \right)$$



$$K_{sp} (\text{aLa}^{+3}) (\text{aIO}_3^-)^2$$

$$K_{sp} = (\gamma \text{La}^{+3}) (\gamma \text{IO}_3^-)^3 [\text{La}^{+3}] [\text{IO}_3^-]^3$$

ومن الجداول الخاصة المعطاة في الوحدة نقيم (γ)

$$\Rightarrow \gamma_{\text{La}^{+3}} = 0.18$$

$$\gamma_{\text{IO}_3^-} = 0.78$$

$$1 \times 10^{-11} = (0.18)(0.78)^3 (X)(3X)^3$$

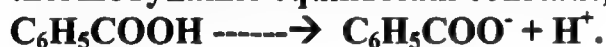
$$X = 4 \sqrt{\frac{1 \times 10^{-11}}{(0.18)(0.78)^3 \times 27}} = 1.44 \times 10^{-3}$$

Encircle the correct statement:

- a) The concentration based solubility product constant is always lower than the thermodynamic K_{sp} .
- b) For a solution having a constant ionic strength, the activity coefficient for Zn^{2+} is higher than the activity coefficient for Na^{+} .
- c) Activities are always lower than equilibrium molar concentrations in the presence of an electrolyte.
- d) At infinite dilutions, one should perform equilibrium calculations using activities not equilibrium molar concentrations.

The correct answer is (c)

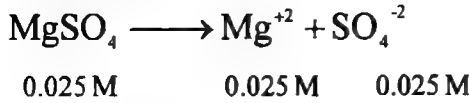
Use activities to calculate the $[H_3O^{+}]$ in a solution of 0.50 M benzoic acid in the presence of 0.025 M $MgSO_4$ (the thermodynamic equilibrium constant, $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$.



- a) $8.3 \times 10^{-5} \text{ M}$
- b) $9.2 \times 10^{-2} \text{ M}$
- c) 0.021 M
- d) $6.9 \times 10^{-3} \text{ M}$
- e) $4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$

The correct answer is (d)

Solution:



$$\mu = \frac{1}{2} \left((0.025)(2)^2 \right) + \left((0.025)(-2)^2 \right)$$

$$= 0.1$$

$$K_a = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})(a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-})}{(a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})}$$

$$K_a = \frac{(\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+})(\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-})}{(\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}})} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

بالعودة إلى الجدول لايجاد قيم (γ) عند $(\mu=0.1)$

$$\Rightarrow \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0.83$$

$$\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}^-} = 0.80$$

$$\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \quad (\text{لأنها مادة متعادلة})$$

$$6.3 \times 10^{-5} = \frac{(0.83)(0.8)}{1} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

$$\Rightarrow K'a = \frac{6.3 \times 10^{-5}}{(0.83)(0.8)} = 9.488 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'a \times [\text{HA}]}$$

$$= \sqrt{9.488 \times 10^{-5} \times 0.5}$$

$$= 6.88 \times 10^{-3} \text{ M}$$

الوحدة السابعة

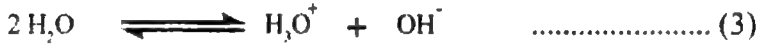
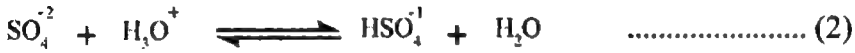
Chapter Seven

حل مشاكل الإتزان للأنظمة المعقدة

**Solving Equilibrium problems
for complex systems**

عند حدوث الإتزان يكون هنالك جزيئات وأيونات غير تلك التي تنتج عن الإتزان، وقد يحدث بين هذه الجزيئات والأيونات تفاعل جانبي غير التفاعل الرئيسي الذي يحدث في الإتزان، لذلك لابد من معرفة هذه التفاعلات الجانبية وتأثيرها على مكونات الإتزان.

Example:



المعادلات الأولى تمثل التفكك الجزئي (الذائبية) لراسب (BaSO_4) والذي ينتج كل من ($\text{SO}_4^{-2} + \text{Ba}^{+2}$) وكما نعلم فإن (SO_4^{-2}) يعامل على أنه قاعدة ضعيفة (weak base) يتفاعل مع أيون الهيدرونيوم (H_3O^{+}) الموجود أصلاً في الماء (المعادلة رقم 3).

كما نلاحظ أن جزء بسيط من SO_4^{-2} قد تحول إلى HSO_4^{-} وحسب المعادلة رقم (2) لذلك لحل هذا النظام المعقد من المعادلات يحتاج إلى طريقة معينة سنذكرها لاحقاً.

الآن سوف أذكر بعض النقاط الهامة التي من خلال معرفتها سنتعلم كيفية حل مثل هذا النوع من المعادلات.

(١) معادلات موازنة الكتلة

Mass-Balance Equation

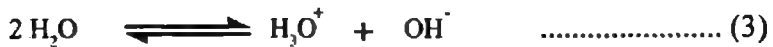
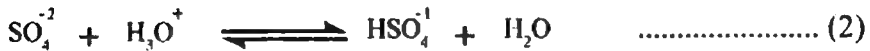
كما نعلم فإن كل الجزيئات والأيونات تكون في نفس الوعاء "أي نفس الحجم" لذلك نستطيع استخدام التراكيز في معادلات موازنة الكتلة بدلاً من عدد المولات.

من خلال النظر إلى مجموعة المعادلات والتمتع فيها ومعرفة المتفكك منها والتركيز التحليلي (A) Analytical Concentration لبعضها أو مصادر تكون بعضها نستطيع كتابة علاقة مباشرة فيما بينها، والمثال التالي يوضح هذه الفكرة.

Example:

Write mass-balance expressions for a 0.0100 M solution of HCl that is in equilibrium with an excess of solid BaSO₄?

أكتب تعبير موازنة الكتلة لمحلول (HCl) بتركيز (0.0100 M) في إتزان مع كمية زائدة من راسب BaSO₄ ؟



Solution:

نلاحظ من المعادلة رقم (1) أن

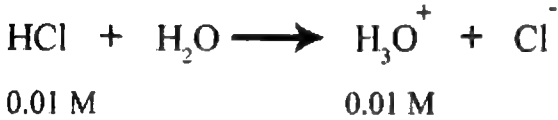
$$[\text{Ba}^{+2}] = [\text{SO}_4^{-2}]$$

لكن (SO_4^{-2}) لم يبق كما هو بل تفاعل مع H_3O^+ ليعطي (HSO_4^-) لذلك نستنتج التالي:

$$[\text{Ba}^{+2}] = [\text{SO}_4^{-2}] + [\text{HSO}_4^{-1}]$$

مصادر $[\text{H}_3\text{O}^+]$ في هذا المحلول هي مصدرين:

(١) من التفكك الكامل للحمض القوي HCl حسب المعادلة



(٢) من المعادلة رقم (3) نستنتج بأن

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

لكن جزء من $[\text{H}_3\text{O}^+]$ تفاعل من $[\text{SO}_4^{-2}]$ لينتج $[\text{HSO}_4^{-1}]$

الذي تفاعل مع SO_4^{-2}

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_4^{-1}]$$

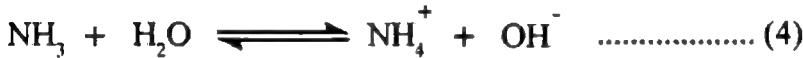
وبذلك نستنتج بأن

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01 + [\text{OH}^-] - [\text{HSO}_4^{-1}]$$

نلاحظ أننا أوجدنا معادلتين لموازنة الكتلة.

Example:

Write mass-balance expressions for the system formed when a 0.010 M NH_3 solution is saturated with AgBr . Here, equations for the pertinent equilibria in the solution are:



أكتب تعبير موازنة الكتلة لهذا النظام المتكون من (0.010 M NH_3) مع
(راسب AgBr)؟

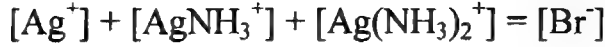
Solution:

الأصل من المعادلة رقم (1) أن يكون:

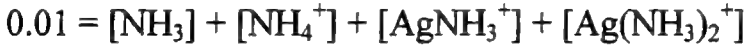
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-]$$

لكن $[\text{Ag}^+]$ تفاعل مع $[\text{NH}_3]$ حسب المعادلة رقم (2) لينتج $(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+)$
والذي بدوره تفاعل مع NH_3 مرة أخرى (معادلة رقم (3)) لينتج
 $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$.

من هذا نتبين التالي:



من السؤال فإن التركيز التحليلي (C_{NH_3}) للأمونيا كان (0.010 M) قبل بداية التفاعل لكن NH_3 استهلكت في المعادلات (4,3,2) وهذا يؤدي



ومن المعادلتين (5,4) نلاحظ وجود مصدرين لأيون الهيدروكسيد



استطعنا إيجاد ثلاث معادلات لموازنة الكتلة في هذا السؤال.

٢) معادلة موازنة الشحنة:

دائماً في أي محلول أو نظام سيكون معنا هنا، سيكون فيه:

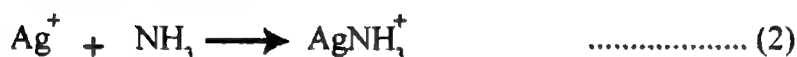
تركيز الشحنة الموجبة (+) = تركيز الشحنة السالبة (-)

No. mol/L negative charge = no. mol/L positive charge

والأمثلة التالية توضح الفكرة.

Example:

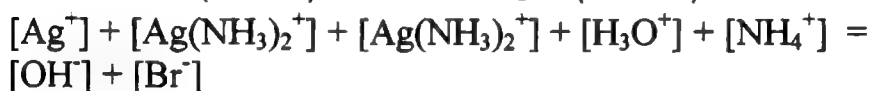
Write a charge-balance equation for the system:



أكتب معادلات موازنة الشحنة للنظام التالي؟

دائماً نصرب القيمة المطلقة لشحنة الأيون بتركيز الأيون، وبحيث تكون

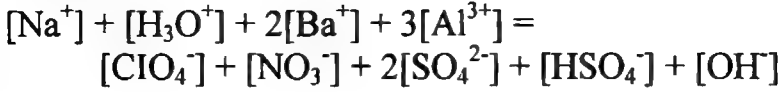
الأيونات الموجبة (cations) على طرف والسالبة (anions) على طرف.



Example:

Write a charge-balance equation for an aqueous solution that contains NaCl, Ba(ClO₄)₂ and Al₂(SO₄)₃

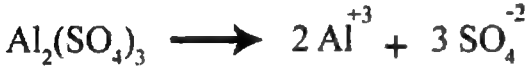
Solution:



اكتب معادلة موازنة الشحنة للمحلول المائي الذي يحتوي $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, NaCl

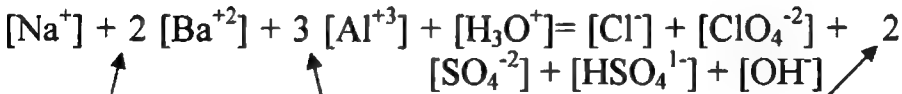
Solution:

نقوم بتفكيك هذه الأملاح أولاً



لأنه محلول مائي

في كتابة معادلة موازنة الشحنة فإننا لا نهتم بعدد مولات الأيونات بل بشحنتها وتركيزها فقط.



Ba^{+2} شحنة

Al^{+3} شحنة

SO_4^{-2} شحنة

مراحل حل المشاكل التي تتضمن عدة إتزانات.

Steps for Solving Problems Involving several Equilibrium

١. اكتب جميع التفاعلات الموزونة بحيث تتضمن جميع الاتزانات.

Write a set of balanced chemical equation for all pertinent equilibria.

٢. اجعل تحديد كمية المواد في الإتزان بدلالة التراكيز.

State the quantity being sought in terms of equilibrium concentrations.

٣. أكتب ثوابت الإتزان (K_a , K_b , K_{sp} , K_w) لجميع تفاعلات الاتزان الوارد

ذكرها في النقطة رقم (1).

Write equilibrium constant expressions for all equilibria developed in step 1.

٤. أكتب معادلة موازنة الكتلة للنظام.

Write mass-balance expressions for the system.

٥. إذا أمكن أكتب معادلة موازنة الشحنة للنظام.

If possible, write a charge-balance expression for the system.

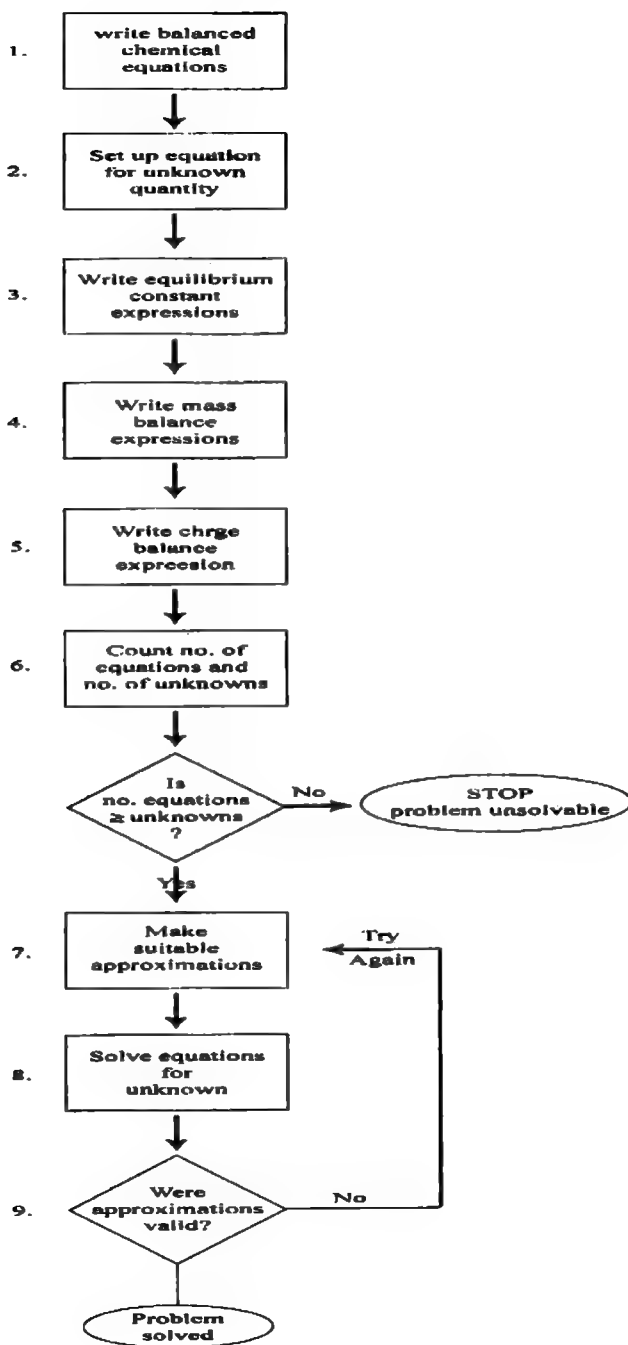
٦. إحسب عدد التراكيز المجهولة (unkwon concentrations) وعدد المعادلات (independent equations) فإذا كان:

(A) عدد المعادلات < عدد المجاهيل \Rightarrow نكمل الحل.
(B) عدد المعادلات > عدد المجاهيل \Rightarrow المشكلة غير قابلة للحل
" Problem unsolves"

٧. إعمل تقريبات مناسبة (Suitable approximation) لتقليل عدد المجاهيل وبذلك عدد المعادلات اللازمة لحلها.

٨. قم بحل المعادلات وإيجاد المجاهيل يدوياً أو بالإعتماد على أجهزة حاسبة في ذلك.

٩. تأكد من صحة التقريب الذي قمت به في الخطوة رقم (7)
Check the validity of the approximations.



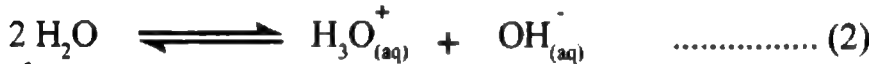
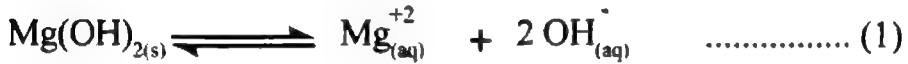
Example:

Calculate the molar solubility of $Mg(OH)_2$ in water ($K_{sp}=7.1 \times 10^{-12}$)

احسب الذائبية المولارية لمركب $Mg(OH)_2$ في الماء ($K_{sp}=7.1 \times 10^{-12}$).

Solution:

١. نكتب معادلات الاتزان (write equations) يوجد لدينا معادلتين فقط.



تكتب في أي تفاعل أو
إتزان يحدث بالماء

٢. تحديد المجهول (Define the unknown solubility) المجهول هنا هو

الذائبية المولارية (Molar solubility) لـ $Mg(OH)_2$

$$\text{Solubility of } Mg(OH)_2 = [Mg^{+2}]$$

❖ لم نربط الذائبية بتركيز $[OH^-]$ لأن له مصدرين في هذا المحلول.

٣. كتابة تعبير ثوابت الإتزان (Write all equilibrium-constant)
(expression)

$$K_{sp} = [Mg^{+2}] [OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12} \dots\dots\dots (3)$$

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = 1 \times 10^{-14} \dots\dots\dots (4)$$

٤. كتابة معادلة موازنة الكتلة

Write mass-balance equation.

بما أن $[OH^-]$ له مصدرين، بحيث كان تركيزه في المعادلة (1) ضعف $[Mg^{+2}]$ ومساوياً لتركيز $[H_3O^+]$ في المعادلة رقم (2).

$$[OH^-] = 2[Mg^{+2}] + [H_3O^+] \dots\dots\dots (5)$$

٥. كتابة معادلة موازنة الشحنة

Write charge-balance equation.

$$[OH^-] = 2[Mg^{+2}] + [H_3O^+]$$

نلاحظ أن معادلة موازنة الشحنة مشابهة لمعادلة موازنة الكتلة "ذكرنا هذه النقطة سابقاً"

٦. إحصاء عدد المعادلات والمجاهيل.

Count number of independent equations and unknowns

يوجد لدينا ثلاث مجاهيل ($[OH^-]$, $[H_3O^+]$, $[Mg^{+2}]$) ولدينا ثلاث معادلات ((3), (4), (5)) لذلك نستطيع حل هذه المشكلة.

٧. عمل التقريبات make approximations

بما أن قيمة $K_{sp} (7.1 \times 10^{-12}) < K_w (1 \times 10^{-14})$ فهذا يؤدي أن $[OH^-]$ الصاير من معادلة رقم (1) أكبر بكثير منه في معادلة رقم (3) وهذا يؤدي إلى $[H_3O^+] \ll [OH^-]$.

وبالعودة إلى معادلة رقم (5) وهي:

$$[OH^-] = 2 [Mg^{+2}] + [H_3O^+]$$

نهمل $[H_3O^+]$ لتصبح

$$[OH^-] = 2 [Mg^{+2}] \dots\dots\dots (6)$$

٨. حل المعادلات Solve the equations

بتعويض معادلة رقم (6) في معادلة رقم (3) بحيث تصبح:

$$7.1 \times 10^{-12} = (2[Mg^{+2}])^2 [Mg^{+2}]$$

$$7.1 \times 10^{-12} = 4 [Mg^{+2}]^3$$

$$\Rightarrow [\text{Mg}^{+2}] = 1.21 \times 10^{-4} = \text{solubility}$$

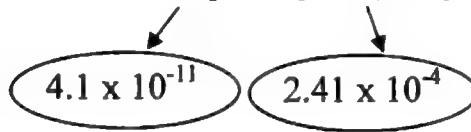
Check the assumptions

٩. التأكد من الافتراضات

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 2 [\text{Mg}^{+2}] \\ &= 2 \times 1.21 \times 10^{-4} = 2.42 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \times 10^{-14} &= [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \\ 1 \times 10^{-14} &= [\text{H}_3\text{O}^+] [2.42 \times 10^{-4}] \\ \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] &= 4.1 \times 10^{-11} \text{ M} \end{aligned}$$

وبهذا نتأكد من أن $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$



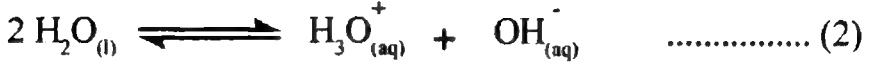
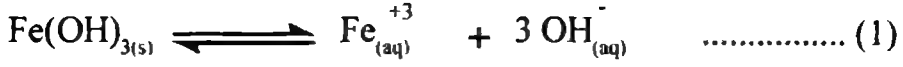
Example:

Calculate the solubility of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in water

احسب ذائبية $\text{Fe}(\text{OH})_3$ في الماء "Ksp=2 x 10⁻³⁹"

Solution:

١. نكتب معادلات الاتزان (write equations) يوجد لدينا معادلتين فقط.



٢. تحديد المجهول (Define the unknown solubility) المجهول هنا هو
الذائبية المولارية (Molar solubility) لـ Fe(OH)_3

$$\text{Solubility} = [\text{Fe}^{+3}]$$

❖ لم نستخدم $[\text{OH}^{-}]$ في حساب الذائبية لأن لها أكثر من مصدر.

٣. كتابة تعبير ثوابت الإتزان (Write all equilibrium-constant)
(expression)

$$K_{sp} = [\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^{-}]^3 = 2 \times 10^{-39} \dots\dots\dots (3)$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^{+}] [\text{OH}^{-}] = 1 \times 10^{-14} \dots\dots\dots (4)$$

٤. كتابة معادلة موازنة الكتلة

Write mass-balance equation.

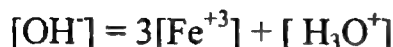
يوجد مصدرين لـ $[\text{OH}^{-}]$ وهو يساوي ثلاث أضعاف $[\text{Fe}^{+3}]$ من
المعادلة رقم (1) ويساوي $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ من المعادلة رقم (2)

$$[\text{OH}^{-}] = 3[\text{Fe}^{+3}] + [\text{H}_3\text{O}^{+}] \dots\dots\dots (5)$$

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

٥. كتابة معادلة موازنة الشحنة

Write charge-balance equation.



معادلة موازنة الشحنة وموازنة الكتلة متشابهتان.

٦. إحصاء عدد المعادلات والمجاهيل.

Count number of independent equations and unknowns

لدينا ثلاث مجاهيل ($[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{Fe}^{+3}]$) ولدينا ثلاث معادلات، لذلك المعادلة قابلة للحل.

٧. عمل التقريبات make approximations

بما أن $(2 \times 10^{-39}) K_{sp} \ll K_w (1 \times 10^{-14})$

فهذا يؤدي أن $[\text{Fe}^{+3}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ وبالتعويض في المعادلة رقم (5)

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \dots\dots\dots (6)$$

٨. حل المعادلات Solve the equations

بتعويض معادلة رقم (6) في معادلة رقم (4)

$$1 \times 10^{-14} = [\text{OH}^-] [\text{OH}^-]$$

$$1 \times 10^{-14} = [\text{OH}^-]^2$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$$

وبتعويض قيمة $[\text{OH}^-]$ الناتجة في معادلة رقم (3)

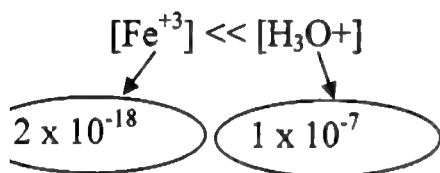
$$2 \times 10^{-39} = [\text{Fe}^{+3}] [1 \times 10^{-7}]^3$$

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{+3}] = 2 \times 10^{-18} \text{ M}$$

Check the assumptions

٩. التأكد من الافتراضات

كان الافتراض صحيح لأن



Example:

Calculate the molar solubility of calcium oxalate in a solution that has been buffered so that its pH is constant and equal to 4.00

احسب الذائبية المولارية لمركب (CaC_2O_4) الموضوع في محلول منظم

قيمة (PH) له ثابتة وتساوي (4.00)؟

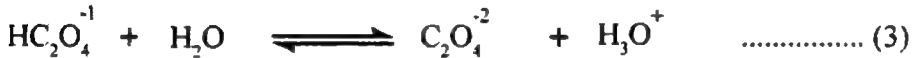
$$K_{a2}=5.42 \times 10^{-5}, K_{a1}=5.6 \times 10^{-2}, K_{sp}=1.7 \times 10^{-9}$$

Solution:

١. نكتب معادلات الاتزان (write equations) يوجد لدينا معادلتين فقط.



$\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ الناتج من هذه المعادلة عبارة عن قاعدة (Base) يتفاعل مع الماء حسب المعادلات التالية:



نلاحظ عزيزي الطالب أن المعادلات معكوسة من حيث أن $(\text{C}_2\text{O}_4^{-2})$ يجب أن يكون في المتفاعلات وليس النواتج، لكننا هنا نعتمد في كتابة المعادلات على قيم الثوابت (K_{a1}, K_{a2}) المعطاة في السؤال.

٢. تحديد المجهول (Define the unkown solubility) المجهول هنا هو

الذائبية المولارية (Molar solubility) لـ CaC_2O_4

$$\text{Solubility} = [\text{Ca}^{+2}] \dots\dots\dots (4)$$

❖ لم نكتب الذائبية بدلالة $[\text{C}_2\text{O}_4^{-2}]$ لأن جزءاً منها تفاعل وتحول إلى أشكال أخرى $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{HC}_2\text{O}_4^{-1})$

٣. كتابة تعبير ثوابت الإتزان (Write all equilibrium-constant)
(expression)

$$K_{sp} = [Ca^{+2}] [C_2O_4^{-2}] = 1.7 \times 10^{-9} \dots\dots\dots (5)$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^{-1}]}{[H_2C_2O_4]} = 5.6 \times 10^{-2} \dots\dots\dots (6)$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{-2}]}{[HC_2O_4^{-1}]} = 5.42 \times 10^{-5} \dots\dots\dots (7)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \dots\dots\dots (8)$$

٤. كتابة معادلة موازنة الكتلة

Write mass-balance equation.

المفروض أن يتساوى تركيز $[Ca^{+2}]$ مع $[C_2O_4^{-2}]$ لكن $[C_2O_4^{-2}]$ تحول إلى أشياء أخرى وهي $(H_2C_2O_4, HC_2O_4^{-1})$

$$[Ca^{+2}] = [C_2O_4^{-2}] + [HC_2O_4^{-1}] + [H_2C_2O_4] \dots\dots\dots (9)$$

وبما أن السؤال قد ذكر بأن (PH=4)

$$\begin{aligned} \Rightarrow [H_3O^+] &= \text{anti log } -\text{PH} \\ &= \text{anti log } -4 = 1 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

بتعويض قيمة $[H_3O^+]$ في المعادلة رقم (8)

$$\Rightarrow 1 \times 10^{-14} = [1 \times 10^{-4}] [OH^-]$$

$$\Rightarrow [OH^-] = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

٥. كتابة معادلة موازنة الشحنة

Write charge-balance equation.

بما أن هذا المحلول منظم، بذلك يحتوي على أيونات غير معروفة للمحلول المنظم لذلك يصعب علينا كتابة معادلة موازنة الشحنة.

٦. إحصاء عدد المعادلات والمجاهيل.

Count number of independent equations and unknowns

لدينا أربعة مجاهيل ($[H_2C_2O_4]$, $[HC_2O_4^{-1}]$, $[C_2O_3^{-2}]$, $[Ca^{+2}]$) وأربعة معادلات (5, 6, 7, 8) ويتساوي عدد المجاهيل مع عدد المعادلات نستطيع حل هذا النظام.

٧. عمل التقريبات make approximations

لا نستطيع عمل تقريبات لأن قيم (Ka_1 , Ka_2) متقاربة ولا يوجد أطراف مشتركة بين باقي المعادلات.

٨. حل المعادلات Solve the equations

بما أن قيمة $[H_3O^{+}]$ معروفة، سوف نقوم بعمل عدة معادلات بمجهول واحد وهو $[C_2O_4^{-2}]$

من المعادلة رقم (7)

$$\Rightarrow 5.42 \times 10^{-5} = \frac{1 \times 10^{-4} [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^{-1}]}$$

$$\Rightarrow [\text{HC}_2\text{O}_4^{-1}] = 1.85 [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] \dots\dots\dots (10)$$

من المعادلة رقم (6)

$$5.6 \times 10^{-2} = \frac{1 \times 10^{-4} [\text{HC}_2\text{O}_4^{-1}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

وبتعويض معادلة رقم (10) في هذه المعادلة لتصبح:

$$5.6 \times 10^{-2} = \frac{1 \times 10^{-4} \times 1.85 [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 3.3 \times 10^{-3} [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] \dots\dots\dots (11)$$

وبتعويض كل من المعادلتين ((10), (11)) في المعادلة رقم (9) لتصبح:

$$[\text{Ca}^{+2}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] + 1.85 [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] + 3.3 \times 10^{-3} [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}]$$

$$[\text{Ca}^{+2}] = 2.85 [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}]$$

$$\Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] = \frac{[\text{Ca}^{+2}]}{2.85} \dots\dots\dots (12)$$

وبتعويض المعادلة رقم (12) في المعادلة رقم (5) لتصبح:

$$1.7 \times 10^{-9} = [\text{Ca}^{+2}] \frac{[\text{Ca}^{+2}]}{2.85}$$

$$1.7 \times 10^{-9} = \frac{[\text{Ca}^{+2}]^2}{2.85}$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{+2}] = \sqrt{1.7 \times 10^{-9} \times 2.85} = 7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

فصل الأيونات عن طريق التحكم بتركيز العامل المرسب

Seperation of ions by control of the concentration of the precipitating agent

سوف نقوم في هذا الجزء بعملية يطلق عليها اسم الترسيب الانتقائي (Selective precipitation) وذلك بفصل أيون من أيون آخر أو مجموعة أخرى من الأيونات وذلك بمفاعله مع مادة مرسبة له وبذلك فصله.

نتكرر دائماً بأن المركب الذي يمتلك أقل قيمة لـ (K_{sp}) يكون له أقل ذائبية (Solubility) وبذلك يترسب أولاً ومن يمتلك أكبر قيمة لـ K_{sp} يترسب لاحقاً.

سوف نفترض بأن تركيز الأيون "المرسب أولاً" عند اكتمال عملية ترسيبه يساوي $(1 \times 10^{-4} \text{ M})$ وهذا الرقم سوف نعتمده في عملية الحل.

ولتكون عملية الفصل ناجحة، لابد من ترسيب الأيون الأول بشكل كامل "إلى أن يصبح تركيزه يساوي $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ أو $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ حسب ما يعطى بالسؤال وقبل بداية ترسيب الأيون الثاني.

Example:

Can Fe^{3+} and Mg^{2+} be separated quantitatively as hydroxides from a solution that is 0.10 M in each cation? If the separation is possible, what range of OH^- concentrations is permissible? Solubility-product constants for the two precipitates are

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12}$$

هل نستطيع فصل كل من الأيونين (Mg^{+2} , Fe^{+3}) بشكل فعلي باستخدام أيون

الهيدروكسيد $[\text{OH}^-]$ في محلول يحتوي كلا الأيونين بتركيز (0.10 M)

؟ وإذا كانت عملية الفصل ممكنة ما هو مدى $[\text{OH}^-]$ المسموح به؟

$$K_{sp_{\text{Fe(OH)}_3}} = 2 \times 10^{-39}$$

$$K_{sp_{\text{Fe(OH)}_2}} = 7.1 \times 10^{-12}$$

Solution:

من خلال قيم الـ K_{sp} نلاحظ أن Fe(OH)_3 سوف يترسب أولاً و Mg(OH)_2 سيترسب لاحقاً.

(١) لحساب $[\text{OH}^-]$ عند اكتمال ترسيب Fe^{3+} بشكل كلي " $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ "





$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^{-}]^3 \\ 2 \times 10^{-39} &= [1 \times 10^{-4}] [\text{OH}^{-}]^3 \\ \Rightarrow [\text{OH}^{-}] &= \sqrt[3]{\frac{2 \times 10^{-39}}{1 \times 10^{-4}}} = 3 \times 10^{-12} \text{ M} \end{aligned}$$

(٢) حساب $[\text{OH}^{-}]$ عند بداية ترسيب Mg^{+2} " $[\text{Mg}^{+2}] = 0.10 \text{ M}$ "

المعطى في السؤال



$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Mg}^{+2}] [\text{OH}^{-}]^2 \\ 7.1 \times 10^{-12} &= [0.10] [\text{OH}^{-}]^2 \end{aligned}$$

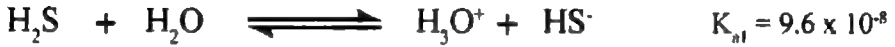
$$\Rightarrow [\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{7.1 \times 10^{-12}}{0.10}} = 8.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

نلاحظ أن عملية الفصل ممكنة لأن $[\text{OH}^{-}]$ اللازم لترسيب Fe(OH)_3 بشكل كلي أقل منه لبداية ترسيب Mg(OH)_2 ومدى $[\text{OH}^{-}]$ اللازم لعملية الفصل $((8.4 \times 10^{-6}) - (3 \times 10^{-12}))$

الفصل بأيون الكبريتيد Sulfide Seperation

معظم الأيونات الموجبة (cations) تكون راسب عند تفاعلها مع أيون الكبريتيد (S^{2-}) وتتراوح قيم ثابت الذائبية لهذه الرواسب ($K_{sp}=10^{-10} - 10^{-90}$) أو أصغر.

وكما نعلم فإن (S^{2-}) عبارة عن قاعدة مرافقة توجد بالمحلول حسب:

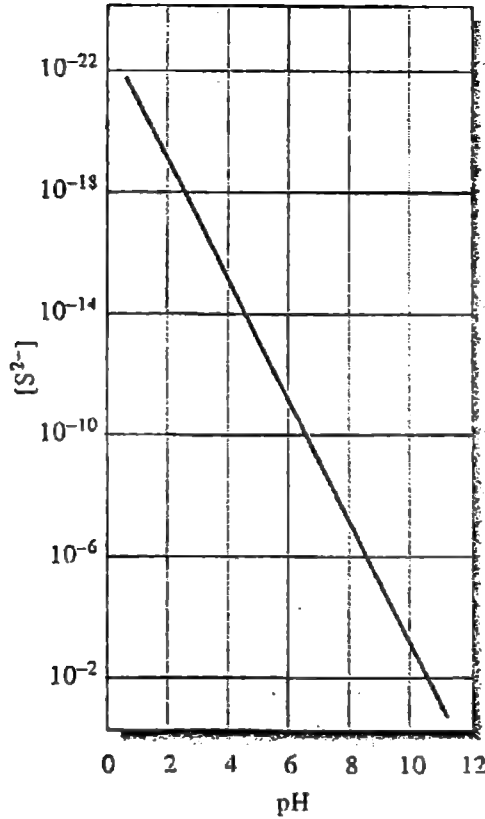


ونستطيع التحكم بتركيز [S^{2-}] عن طريق التحكم بقيمة PH باستخدام محلول منظم (Buffer) لمحلول يحتوي على (H_2S) عن طريق ضخ غاز (H_2S) داخل هذا المحلول.

وللربط بين تركيز [S^{2-}] وتركيز أيون الهيدرونيوم [H_3O^+] حسب المعادلة التالية:

$$[S^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

حفظ



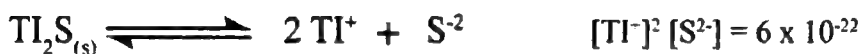
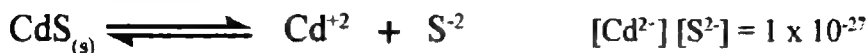
نلاحظ من هذه الرسمه وبالإعتماد على المعادلة السابقة أنه كلما:



Example:

Cadmium sulfide is less soluble than thallium (I) sulfide. Find the conditions under which Cd^{2+} and Tl^+ can, in theory, be separated quantitatively with H_2S from a solution that is 0.1 M in each cation.

The constants for the two solubility equilibria are:



كبريتيد الكاديوم (CdS) أقل ذائبية من كبريتيد الثاليوم (T₂S)، أوجد الظروف التي نستطيع فيها نظرياً فصل الأيونين (Cd²⁺, Ti⁺) باستخدام H₂S من محلول يحتوي تركيز (0.1 M) لكل من هذين الأيونين.

Solution:

من قيم K_{sp} وما ذكر في السؤال (CdS) هو من سيترسب في البداية لذلك سوف نقوم بحساب [S²⁻] عند انتهاء (CdS) من الترسيب.



$$K_{sp} = [\text{Cd}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$$

نذكر عزيزي الطالب أنه عند انتهاء ترسيب (CdS) يكون
(M 1x 10⁻⁴ = [Cd²⁺])

$$1 \times 10^{-27} = [1 \times 10^{-4}] [\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-23}$$

ولإيجاد تركيزه H₃O⁺ عند هذه النقطة.

$$[S^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$1 \times 10^{-23} = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{1.2 \times 10^{-22}}{1 \times 10^{-23}}} = 3.5 \text{ M}$$

❖ ولحساب $[S^{2-}]$ عند بداية ترسيب (Ti_2S)



$$K_{sp} = [\text{Ti}^+]^2 [\text{S}^{2-}]$$

يكون هنا $[\text{Ti}^+]$ كما هو معطى بالسؤال ويساوي (0.1 M)

$$6 \times 10^{-22} = [0.1]^2 [\text{S}^{2-}]$$

$$\Rightarrow [\text{S}^{2-}] = 6 \times 10^{-20} \text{ M}$$

ولإيجاد $[H_3O^+]$ هنا

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$\Rightarrow 6 \times 10^{-20} = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{6 \times 10^{-20}} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

لذلك نستطيع فصل كل الأيونين بشكل كلي عند التحكم بتركيز $[H_3O^+]$ من

$$(2 \times 10^{-3} \text{ M} - 3.5 \text{ M})$$

أسئلة عامة على الوحدة

Consider a solution that is 0.10 M in each Mn^{2+} , and Zn^{2+} ions. The solution is buffered at 0.50 M in H_3O^+ and saturated with H_2S . you are given the following

Ksp for MnS is 1.4×10^{-15}

Ksp for PbS is 8.2×10^{-28}

Ksp for ZnS is 1.1×10^{-21}

Ka1 for H_2S is 9.6×10^{-8}

Ka2 for H_2S is 1.3×10^{-14}

encircle the correct statement

- a. under the above conditions, ZnS precipitates first.
- b. under the above conditions, MnS precipitates first.
- c. under the above conditions, PbS precipitates first.

The correct answer is (c)

Calculate the molar solubility of Ag_2CO_3 in a solution that has been buffred to a pH=6. the following is given

Ksp for Ag_2CO_3 is 16.1×10^{-12}

Ka1 for H_2CO_3 is 4.45×10^{-7}

Ka2 for H_2CO_3 is 4.69×10^{-11}

- a. 6.0×10^{-2} M
- b. 8.3×10^{-11} M
- c. 3.6×10^{-4} M
- d. 5.2×10^{-3} M

The correct answer is (d)

Find the conditions under which Ba^{2+} can be separated as a sulfate from Sr^{2+} in a solution that is 0.15 M in Ba^{2+} and 0.20 M in Sr^{2+}

K_{sp} for BaSO_4 is 1.1×10^{-10}

K_{sp} for SrSO_4 is 3.2×10^{-7}

Encircle the correct statement

- a. Sr^{2+} starts to precipitate first
- b. The $[\text{SO}_4^{2-}]$ required to completely precipitate the ion which starts precipitating first is 1.6×10^{-6}
- c. The separation is feasible
- d. The separation is not feasible

The correct answer is (d)

Solution:

لأن تركيز $[\text{SO}_4^{2-}]$ اللازم لاتمام ترسيب BaSO_4 (1.1×10^{-4}) أكبر من $[\text{SO}_4^{2-}]$ اللازم لبداية ترسيب SrSO_4 (1.6×10^{-6} M)

للتواصل مع المؤلف

0795306216

For the system formed when 0.02 M NH_3 solution is saturated with CdS , the following equations are given:



Encircle the correct statements in (I) and (II):

I

- $0.02 = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$
- $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$
- $[\text{S}^{2-}] = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + 0.02$
- None of the above is correct.

The correct answer is (a)

II

- $2[\text{Cd}^{2+}] + 2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{S}^{2-}] - [\text{OH}^-]$
- $2[\text{Cd}^{2+}] + 2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$
- $[\text{S}^{2-}] = 2[\text{Cd}^{2+}] + 2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$
- None of the above is correct

The correct answer is (b)

The Solubility products of a series of hydroxides are:

- I. BioO..... $K_{sp} = 4.0 \times 10^{-10} = [Bio^{4+}] [OH^-]$
- II. Be (OH)₂ $K_{sp} = 7.0 \times 10^{-22}$
- III. Tm (OH)₃ $K_{sp} = 3.0 \times 10^{-24}$
- IV. Hf (OH)₄ $K_{sp} = 4.0 \times 10^{-26}$

Which hydroxide has the lowest molar solubility:

- d. IV C. III b. II a. I

The correct answer is (b)

بعد حساب الذائبية كما مرّ معنا يكون هذا هو الناتج

Consider the separation of I^- and SCN^- , by precipitating as AgI and AgSCN from a solution that is 0.06 M in KI and 0.070 M in NaSCN. Given that K_{sp} for AgI= 8.3×10^{-17} , and AgSCN = 1.1×10^{-12} , Encircle the correct statement.

- a. $[SCN^-]$ starts precipitating first.
- b. The $[Ag^+]$ concentration needed for the quantitative precipitation of the ion which precipitated first is $3.5 \times 10^{-6}M$. consider that $1 \times 10^{-6} M$ is the criterion for quantitative precipitation.
- c. The $[Ag^+]$ concentration needed to initiate the precipitation of the ion which precipitates next is $= 1.6 \times 10^{-11}$
- d. The separation is feasible.

The correct answer is (c)

Calculate the hydronium ion concentration needed to initiate the precipitation of Cd^{2+} as CdS from a solution that is $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ in Cd^{2+} . Given that for H_2S , $K_{a1} = 9.6 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-14}$ and K_{sp} for $\text{CdS} = 1.0 \times 10^{-27}$

- a. 0.06 M b. 2.5 M c. $1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$ d. $3.5 \times 10^{-3} \text{ M}$

The correct answer is (b)

Encircle the correct statement relating to an aqueous solution saturated with AlF_3 , given that F^- is a conjugate base of the weak acid HF

- a. $[\text{Al}^{3+}] = 1/3 \{ [\text{F}^-] + [\text{HF}] \}$
 b. $[\text{HF}] = [\text{OH}^-]$
 c. $[\text{F}^-] + [\text{OH}^-] = 3[\text{Al}^{3+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$
 d. (a), (b) and (c) are correct.

The correct answer is (d)

Calculate the molar solubility of MnS in a solution that is $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ in H_3O^+ given that:

$$K_{sp} \text{ for } \text{MnS} = 3 \times 10^{-14}$$

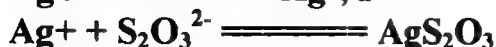
$$K_{a1} \text{ for } \text{H}_2\text{S} = 5.7 \times 10^{-8}$$

$$K_{a2} \text{ for } \text{HS}^- = 1.2 \times 10^{-15}$$

- a. 5.23×10^{-2} b. $1.60 \times 10^{-4} \text{ M}$ c. 1.75×10^{-7}
 d. $3.10 \times 10^{-6} \text{ M}$ e. $5.41 \times 10^{-4} \text{ M}$

The correct answer is (e)

Consider a 0.200 M solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ that is saturated with AgI given the following reactions:

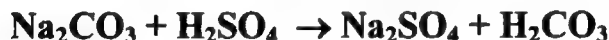


Encircle the correct statement:

- $[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgS}_2\text{O}_3^-] + \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$
- $[\text{Na}^+] = 2 \{ [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + [\text{AgS}_2\text{O}_3^-] + \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} \}$
- $[\text{Ag}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{I}^-] + 2[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + [\text{AgS}_2\text{O}_3^-] + 3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + [\text{OH}^-]$
- Solubility increases with increased concentration of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- All of the above statements are correct.

The correct answer is (e)

A 0.3367 g sample of primary standard Na_2CO_3 (fw=106g mol^{-1}) required 28.66 ml of an H_2SO_4 solution to reach the end point in the reaction.



Calculate the molarity of H_2SO_4

- | | | |
|-------------|-------------|------------|
| a. 0.0554 M | b. 0.2216M | c. 0.1107M |
| d. 0.554 M | e. 0.9361 M | |

The correct answer is (c)

Find the conditions under which Ba^{2+} can be separated as a sulfate from Sr^{2+} in solution that is 0.15 M in Ba^{2+} and 0.20 M in Sr^{2+}

Ksp for BaSO_4 is 1.1×10^{-10}

Ksp for SrSO_4 is 3.2×10^{-7}

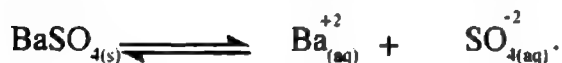
Encircle the correct statement:

- a) Sr^{2+} starts to precipitate first.
- b) The $[\text{SO}_4^{2-}]$ required to completely precipitate the ion which starts precipitating first is 1.6×10^{-6} .
- c) The separation is feasible.
- d) The separation is not feasible.

The correct answer is (d)

Solution:

BaSO_4 سوف يترسب أولاً لأن له أقل (Ksp)



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]$$

عندما يترسب BaSO_4 بشكل شبه كلي $\Leftarrow [\text{Ba}^{+2}] = 1 \times 10^{-6}$

$$1.1 \times 10^{-10} = (1 \times 10^{-6}) [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$\Rightarrow [\text{SO}_4^{-2}] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(b) نحسب تركيز $[\text{SO}_4^{-2}]$ عند بداية ترسيب $\text{SrSO}_{4(s)}$



تركيز $[\text{Sr}^{+2}] = 0.2 \text{ M}$ حسب ما أعطي بالسؤال

$$\Rightarrow 3.2 \times 10^{-7} = [0.2] [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$\Rightarrow [\text{SO}_4^{-2}] = 1.6 \times 10^{-6}$$

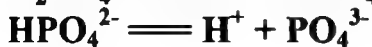
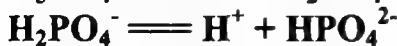
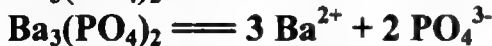
نلاحظ أن عملية الفصل غير ممكنة لأن تركيز $[\text{SO}_4^{-2}]$ اللازم لبداية ترسيب (SrSO_4) هو أقل منه للانتهاء من ترسيب (BaSO_4)

For a solution containing KCl, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, and KNO_3 . The charge balance equation which can be written for this system is:

- a) $[\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{K}^+] + [\text{Al}^{3+}] + [\text{H}^+]$.
- b) $[\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + 3[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{K}^+] + 2[\text{Al}^{3+}] + [\text{H}^+]$.
- c) $[\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + 3[\text{Al}^{3+}] + 2[\text{K}^+] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$.
- d) $[\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}^+] + 3[\text{Al}^{3+}] + [\text{K}^+]$.
- e) $[\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{Al}^{3+}] + [\text{K}^+] + [\text{SO}_4^{2-}]$.

The correct answer is (d)

22) Write an equation of mass balance for a solution of $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ in a 0.10 M HCl solution. Equations:



- a) $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{PO}_4^{3-}]$.
- b) $3[\text{Ba}^{2+}] = 3[\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{HPO}_4^-]$.
- c) $2[\text{Ba}^{2+}] = 3([\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4])$.
- d) $3[\text{Ba}^{2+}] = 2([\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4])$.
- e) None of the above.

The correct answer is (c)

For the purpose of selective precipitation, dilute NaOH is added to a solution that is 0.10 M Cu^{2+} and 0.10 M Mn^{2+} . Taking 1.0×10^{-6} M as a criterion for quantitative removal, one of the following statements is correct: K_{sp} for $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 4.8 \times 10^{-22}$ and for $\text{Mn}(\text{OH})_2 = 4 \times 10^{-12}$.

- a) The separation is not feasible.
- b) The separation is feasible and $[\text{OH}^-]$ range is $2.2 \times 10^{-7} - 1.4 \times 10^{-6}$ M.
- c) The separation is feasible and $[\text{OH}^-]$ range is $3.6 \times 10^{-8} - 6.4 \times 10^{-5}$.
- d) The separation is feasible and $[\text{OH}^-]$ range is $2.2 \times 10^{-8} - 6.3 \times 10^{-6}$ M.
- e) The separation is feasible and $[\text{OH}^-]$ range is $6.2 \times 10^{-3} - 7.5 \times 10^{-5}$ M.

The correct answer is (d)

Solution:

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ سيترسب أولاً لأنه يمتلك (Ksp) أقل.
(١) لحساب $[\text{OH}^-]$ اللازم لانتهاؤ ترسيب $\text{Cu}(\text{OH})_2$



$$K_{sp} = [\text{Cu}^{+2}] [\text{OH}^-]^2$$

$$4.8 \times 10^{-22} = [1 \times 10^{-6}] [\text{OH}^-]^2$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{4.8 \times 10^{-22}}{1 \times 10^{-6}}} = 2.19 \times 10^{-8} \text{ M}$$

(٢) لحساب $[\text{OH}^-]$ اللازم لبداية ترسيب $\text{Mn}(\text{OH})_2$



$$K_{sp} = [\text{Mn}^{+2}] [\text{OH}^-]^2$$

$$4 \times 10^{-12} = [0.1] [\text{OH}^-]^2$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{4 \times 10^{-12}}{0.1}} = 6.32 \times 10^{-6} \text{ M}$$

عملية الفصل ناجحة ويكون تركيز $[\text{OH}^-]$ اللازم لعملية الفصل من

$$(6.32 \times 10^{-6} - 2.19 \times 10^{-8} \text{ m})$$

الوحدة الثامنة

Chapter Eight

الطرق التقليدية في التحليل

Classical Methods of Analysis

سوف نقوم بدراسة عدد من الطرق التقليدية في التحليل الكيميائي وفي هذه الوحدة سوف نقوم بدراسة طرق التحليل الوزني.

طرق التحليل الوزني, Gravimetric Methods of Analysis

هي طرق كمية تعتمد على تحديد كتلة المركب النقي والذي ترتبط فيه المادة المراد معرفتها كيميائياً.

Quantitative methods that are based on determining the mass of a pure compound to which the analyte is chemically related.

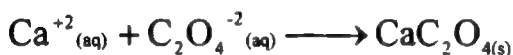
وذلك عن طريق معادلة كيميائية موزونة والحسابات الكيميائية التي مرت معنا سابقاً.

الترسيب الوزني, Precipitation Gravimetry

سوف نقوم هنا بتحويل المادة المراد تحليلها (analyte) إلى مركب شحيح الذوبان (Sparingly soluble) ثم نقوم بفصل الراسب عن طريق ترسيبه ثم غسل هذا الراسب من الشوائب (washed free of impurities) وتحويل هذا الراسب إلى مركب ذو تركيبة معروفة (known composition) عن طريق معالجته بالحرارة بشكل مناسب

(by suitable heat treatment) ووزنه ومن خلال وزنه نستطيع معرفة وزن المادة المراد تحليلها (analyte).

Example:



من خلال معرفة كتلة أكسيد الكالسيوم (CaO) الناتج نستطيع معرفة كتلة وتركيز أيون الكالسيوم (Ca^{+2})

صفات الراسب وعوامل الترسيب

Properties of precipitates and precipitating reagents

يجب أن يكون عامل الترسيب "Precipitating agent" المستخدم محدد (Specifically) (أي يتفاعل مع مادة واحدة فقط) أو على الأقل يكون اختياري (selectively) "يتفاعل مع عدد محدود من المواد".

A gravimetric precipitating agent should react specifically or at least selectively with the analyte.

مثال:

سوف أعطي مثال عن محلول اختياري (selectively) وهو AgNO_3 ، بحيث يرسب عدد محدود من الأيونات في وسط حامضي (acidic medium) وهي $(\text{Dimethylglyoxime}, \text{CN}^-, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-)$ سوف ندرسه لاحقاً بالتفصيل

والراسب الناتج من عملية الترسيب يجب أن يمتلك عدة صفات مهمة وهي:

١. سهل الفلترة والغسل من الشوائب

Easily filtered and washed free of containants

٢. له ذائبية قليلة، بحيث لا يفقد كمية مؤثرة أثناء عملية الفلترة

Of sufficiently low solubility

٣. لا يتفاعل مع العناصر الموجودة بالهواء "مستقر"

Unceactive with constituents of the atmosphere (stable)

٤. له تركيب كيميائي معروف بعد عملية تجفيفه أو حرقه إذا لزم

Of known chemical composition after it is dried or if necessary ignited

حجم الجسيمات وفلترة الراسب

Particles size and filterability of precipitate

في عملية الترسيب نعمل إلى جعل جسيمات الراسب بحجم كاف لفلترتها وخلوها من الشوائب

عوامل تحدد حجم جسيمات الترسيب

Factors that determining the particle size of precipitate.

تنقسم الجسيمات الناتجة عن عملية الترسيب إلى نوعين رئيسيين:

١) معلق رغوي (Colloidal suspension)

وهي جسيمات صغيرة جداً (tiny particles) لا ترى بالعين المجردة (invisible to the naked eye) ويكون قطرها (Diameter) من 10^{-10} – 10^{-4} cm ولا تفلتر بسهولة (not easily filtered).

٢) معلق بلوري (Crystalline suspension)

هي جسيمات أكبر من المعلق الرغوي بحيث يصل قطرها إلى أعشار المليمترات ويسهل فصلها وفلترتها (easily filtered) وهي ما نحتاج إليه في عملية الترسيب.

قام العلماء بدراسة تكون الراسب لعدة سنوات، لكن عملية الترسيب للآن غير مفهومة بشكل كامل، لكن لاحظوا أن حجم الراسب يتأثر عدة أمور:

١. ذائبية الراسب Precipitate solubility

٢. درجة الحرارة Temperature

٣. تركيز المتفاعلات Reactants concentration

٤. معدل سرعة خلط المتفاعلات بعضها البعض rate at which reactants are mixed

لكننا نستطيع تبسيط الأمور أكثر وذلك بربط حجم جسيمات الراسب بصفة واحدة وهي ما نطلق عليه اسم فوق الإشباع النسبي (Relative super saturation).

$$\text{Relative super saturation} = \frac{Q - S}{S}$$

Q = concentration of soluble at any instant

تركيز المذاب في أي منطقة من المحلول

S = Equilibrium Solubility

ذائبية الإتزان "للمحلول بشكل كامل"


ونستطيع تعريف محلول فوق الإشباع (super saturation) على أنه محلول غير مستقر يحتوي كمية من المذاب فوق قدرته على الإشباع ومع مرور

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

الوقت يعود هذا المحلول لوضع الاستقرار وهو المحلول المشبع وذلك بترسيب كمية من المذاب على شكل راسب.

Unstable solution that can contains a higher solute concentration than a saturated solution, with time super saturation is relieved by precipitation of the excess solute.

ومن خلال القانون السابق إذا كانت قيمة $(\frac{Q-S}{S})$ كبيرة فهذا يؤدي إلى تكوين راسب رغوي (Collidal) أما إذا كانت قيمة $(\frac{Q-S}{S})$ صغيرة فهذا يؤدي إلى تكوين راسب بلوري (Crystalline solid).

ولتقليل قيمة $(\frac{Q-S}{S})$ لإعطاء حجم جزئيات راسب أكبر يكون ذلك عن طريق زيادة قيمة (S) وتقليل قيمة (Q) باتباع الطرق التالية: 

(١) إرتفاع درجة حرارة المحلول لزيادة ذائبية المحلول (S)
Elevated temperature to increase the solubility of the precipitate (S).

(٢) تخفيف المحلول "لتقليل قيمة Q"
Dilute solution (to minimize Q)

٣) إضافة عامل الترسيب بشكل بطيء مع تحريك جيد "لتقليل قيمة Q"
Slow addition of the precipitating agent with good stirring
"to minimize Q"

ملاحظة هامة:

الراسب الذي يمتلك ذائبية قليلة جداً "Ksp صغيرة جداً" حال بعض رواسب الكبريتيد والأكاسيد المائية، فإنها عادة تكون راسب رغوي.
Precipitates that have very low solubilities, such as many sulfides and hydrous oxides, generally form as colloids.

ميكانيكية تكوين الراسب

Mechanism of precipitate formation

يحدث تكوين الراسب بميكانيكيتين مختلفتين وهما:

(١) التئوي (Nucleation)

هي عملية يقوم فيها أقل عدد من الذرات أو الأيونات أو الجزيئات بالتجمع مع بعضها البعض لإعطاء راسب مستقر.

A process in which a minimum number of atoms, ions or molecules join together to give a stable solid.

وإذا كان هذا النوع هو السائد (Predominate) في عملية الترسيب فهذا يؤدي إلى تكوين جسيمات صغيرة من الراسب (Collides)

(٢) نمو الجسيم (Particle growth)

يَتَجَمَّعُ الرواسب الصغيرة الناتجة لتعطي جسيم أكبر

Competition between additional neacleation and growth on existing neuclie.

عندما يكون نمو الجسيم (Particle growth) هو السائد فهذا يعطينا جسيمات بحجم أكبر وقابلة للفترة. وهي الأفضل في عملية الترسيب.

ترسيب المعلقةات Collidal Precipitates

إذا نتج خلال عملية الترسيب أجسام معلقة (Collids) فإننا لا نستطيع ترسيبها كما مرّ معنا سابقاً وبهذا عملية الترسيب لا تؤدي عملها بشكل صحيح، لذلك لا بد من ترسيب لهذه المعلقةات عن طريق عملية نطلق عليها اسم تخثر المعلقةات (Coagulation of colloids).

تخثر المعلقةات (Cagulation of Colloids)

السبب الذي يجعل المعلقةات (colloids) بعيدة عن بعضها البعض هو وجود طبقة مشحونة حول هذه الجسيمات تعمل تنافر فيما بينها مما يمنعها من التجمع مع بعضها البعض.

مفتاح الإبداع للكرماء التحولية

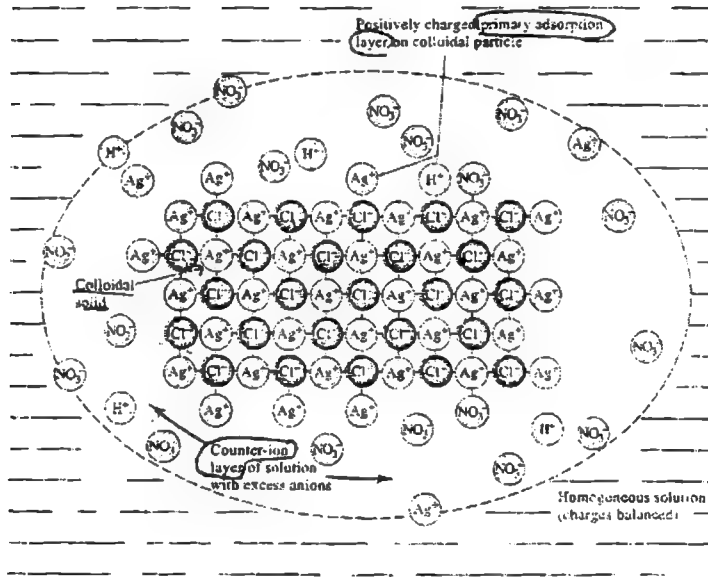
ولتجميع هذه المعلمات سنقوم بتقليل هذه الطبقة عن طريق النقاط التالية:



١. التسخين (heating)

٢. التحريك (Stirring)

٣. إضافة محلول كهربي مثل (Nitric acid, HNO_3) adding an electrolyte



عزيزي الطالب هذا الشكل مهم جداً والمراد منك معرفته في هذا الرسم هو

الطبقات المحيطة بالراسب وهي نوعين:

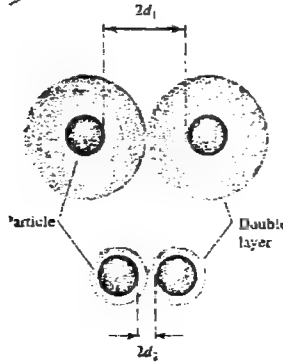
مهم جداً

١) طبقة الإنمصاص الأولية (Primary adsorption layer) وهي أول طبقة من الأيونات تحيط بالراسب المعلق (Collide) وتتكون من الأيون الموجب (Positive ion) الذي يدخل في تكوين الراسب وهو هنا (Ag^+)

٢) الطبقة الأيونية المحيطة (Counter ions layer) وهي الطبقة الثانية التي تأتي بعد طبقة الإنمصاص الأولية وهي تتكون من أيونات سالبة (negative ions) في المحلول لكنها لا تدخل في تركيب الراسب وهي هنا في هذه الرسة (NO_3^-) .

❖ ونطلق على هاتين الطبقتين معاً اسم الطبقة الكهربائية المزدوجة (Electric double layer).

وكما قلنا سابقاً لابد من تقليل حجم هذه الطبقة لتجميع الرواسب الضرورية (collids) حسب الثلاث نقاط السابقة، وهذه الرسة تبين هذه النقاط.



مهم

تفريق الرواسب المعلقة Peptization of collids

هذه العملية هي عكس العملية السابقة (التخثر Coagulation).

وفي هذه العملية يتم إعادة الرواسب المعلقة المتخثرة إلى وضع التشتت من جديد وذلك عن طريق إزالة المحلول الكهرلي بغسل الراسب بالماء.

The process by which a coagulated collid revers to its original dispers state by removal the electrolyte.

مصطلحات هامة:

١. الهضم (Digestion)

وهي عملية يسخن فيها الراسب لمدة ساعة أو أكثر في المحلول الذي تكون منه السائل (المحلول الأم).

A process in which a precipitate is heated from an hour or more in the solution from which it was formed (the mother liquor)

بحيث تعطينا هذه العملية راسب أنقى وأسهل للفلتر.

Purer and more filtratble product.

٢. المحلول الأم (the mother liquor)

وهو المحلول الذي تكون منه الراسب.

The solution from which a precipitate was formed.

٣. الترسيب المرافق (Coprecipitation)

هي ظاهرة يتم فيها إزالة أيونات أخرى غير الأيون المطلوب، تكون ذائبة في المحلول أثناء عملية الترسيب.

A phenomenon in which other wise soluble compounds are removed from solution during precipitate formation.

ويوجد أربعة أنواع للترسيب المرافق وهي:

(١) الإنمصاص السطحي (Surface Adsorption)

(٢) تكوين البلورة المختلطة (mixed-crystal formation)

(٣) الإنحباس (occlusion)

(٤) المصيدة الميكانيكية (Mechanical Entrapment)

وسوف أبدأ بذكرها بالترتيب.

(١) الإنمصاص السطحي (Surface adsorption)

ويتم بالتصاق الأيونات الأخرى أو ما نطلق عليها اسم الملوثات (impurities) على سطح الراسب.

وتكون هذه العملية هي المصدر الأساسي للملوثات أو الشوائب في عملية تخثر الرواسب المعلقة لكن لا يكون لها أي تأثير في عملية الترسيب البلوري.

a adsorption is often the major source of contamination in coagulated colluids but of no significant in crystalline precipitate.

ولتقليل كمية الشوائب الملتصقة بالسطح " Minimizing adsorbed
:"impurities on colloids

١. نقوم بغسل الراسب بمحلول كهربي يحتوي مادة كهربية متطايرة.
Washing coagulated colloid with a solution
containing a volatile electrolyte.

٢. عملية إعادة ترسيب الراسب الناتج (Coprecipitation)

وللطلاب الذين درسوا مختبر الكيمياء العضوية فهي ما نطلق عليه اسم
إعادة التبلور (Recrystalization).

(٢) تكوين البلورة المختلطة (Mixed-crystal formation)

في هذا النوع، يحتل الأيون الغريب "impurities" مكان الأيون
الأصلي (analyt) في داخل البلورة.

A contaminant ion replaces an ion in the lattice of
crystal.

ولحل هذه المشكلة نستطيع استخدام عوامل ترسيب محددة أو اختيارية
(Selective precipitating agents).

ويحدث مثل هذا النوع عادة في الترسيب البلوري
(crystalline precipitates) والترسيب المعلق (collidals)
(precipitate).

(٣) الانحباس (Occlusion)

في هذا النوع فإن الأيون الغريب (impurities) يصطاد في داخل جيب يتكون أثناء التكوين البلوري السريع.

A compound or ion is trapped within a pocket formed during rapid crystal growth.

ويمكن التخلص من مثل هذا النوع من الشوائب عن طريق إعادة الترسيب (reprecipitation) ويحدث هذا النوع في الترسيب البلوري فقط "crystalline precipitate"

(٤) المصيدة الميكانيكية (Mechanical Entrapment)

يحدث مثل هذا النوع عندما تكون البلورات قريبة من بعضها البعض أثناء عملية النمو، وعند نمو هذه البلورات المتقاربة مع بعضها البعض يحدث بينها إصطياد جزء من المحلول في جيب صغير بينها.

Mechanical entrapment occurs when crystals lie close together during growth, several crystals grow together and in so doing trap a portion of the solution in a tiny pocket.

ونستطيع التخلص منها أيضاً بإعادة الترسيب (reprecipitation) ويحدث هذا النوع في الترسيب البلوري فقط (crystalline precipitates).

ملاحظة:

الأخطاء الناتجة عن الترسيب المرافق (Coprecipitation errors) قد تكون موجبة (positive errors) بحيث تزيد كمية الناتج عن قيمته الحقيقية أو سالبة (Negative errors) بحيث تقله.

عملية الحسابات لنتائج بيانات التحليل الوزني

Calculation of result from gravimetric Data

سوف أقوم بعرض بعض الأسئلة لتوضيح عملية التحليل الوزني وهي ما مر معنا سابقاً في بداية هذه المادة والمواد السابقة.

Example:

The calcium in a 200.0 mL sample of a natural water was determined by precipitating the cation CaC_2O_4 . the precipitate was filtered, washed and ignited in a crucible with an empty mass of 26.6002 g. the mass of the crucible plus CaO (56.077 g/mol) was 26.7134 g. calculate the concentration of Ca (40.078 g/mol) in water in units of grams per 100 mL of the water.

يتم تحديد الكالسيوم في عينة من الماء الطبيعي بحجم 200.0 ml عن طريق ترسيب أيون الكالسيوم (Ca^{2+}) على شكل CaC_2O_4 ، الراسب يفلتر ويغسل ويحرق في وعاء فخاري وزنه وهو فارغ (26.6002 g)، ووزن الوعاء زائد وزن الراسب من CaO (Mw=56.077 g/mol) هو (26.7134 g).

احسب تركيز Ca ($M_w=40.078$) في هذا الماء بوحدة (g/mol) من هذا الماء.

Solution:

$$M_{CaO} = 26.7134 - 26.6112 = 0.1132 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} n_{CaO} &= \frac{m}{M_w} \\ &= \frac{0.1132}{56.077} = 2.02 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

نلاحظ أن CaO تحتوي ذرة واحدة من Ca

$$\Rightarrow n_{Ca} = n_{CaO} = 2.02 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow m_{Ca} &= n \times M_w \\ &= 2.02 \times 10^{-3} \times 40.078 = 0.081 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{con. Ca/100 ml} &= \frac{m}{V} \times 100 \\ &= \frac{0.081}{200} \times 100 = 0.0405 \text{ g/100 ml} \end{aligned}$$

Example:

An iron ore was analyzed by dissolving a 1.1324 g sample in concentrated HCl. The resulting solution was diluted with water, and the iron (II) was precipitated as the hydrous oxid $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ by the addition of NH_3 . after filtration and Fe_2O_3 (159.69 g/mol). Calculate (a) the % Fe (55.847 g/mol) and (b) the % Fe_3O_4 (231.54 g/mol) in the sample.

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

خام للحديد تم تحليله بإذابة عينة من هذا الخام ووزنها (1.1324 g) في محلول (HCl) مركز، والمحلول الناتج تم تخفيفه بالماء، وأيون Fe^{3+} تم ترسيبه على شكل أوكسيد مائي هو $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O})$ بإضافة (NH_3) بعد فلتريته وغسله ثم حرق الراسب عند درجة حرارة مرتفعة ليعطي مركب نقي من (Fe_2O_3) ($\text{Mw}=159.69 \text{ g/mol}$) وزنه (0.5394 g) احسب:

(a) التركيز المئوي لـ $\% \text{Fe}$ ($\text{Mw}=55.847 \text{ g/mol}$)

(b) التركيز المئوي لـ $\% \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{Mw}=231.54 \text{ g/mol}$)

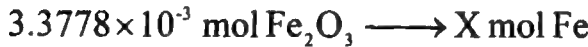
Solution:

عزيزي الطالب لا يهمننا كثرة المعطيات بالسؤال لكن ما يهمنا هو الناتج النهائي والمطلوب.

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m}{\text{Mw}}$$

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{0.5394}{159.69} = 3.377 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

a)



$$\Rightarrow n_{\text{Fe}} = 2 \times 3.377 \times 10^{-3} = 6.754 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

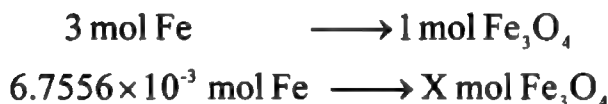
$$m_{\text{Fe}} = n \times \text{Mw}$$

$$= 6.754 \times 10^{-3} \times 55.847 = 0.37728 \text{ g}$$

$$\Rightarrow \% \text{Fe} = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{sample}}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.37728}{1.1324} \times 100\% = 33.32\%$$

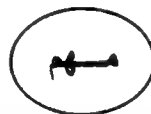
b) $n_{\text{Fe}} = 6.7556 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (من الفرع السابق)



$$n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{6.7556 \times 10^{-3}}{3} = 2.2518 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{m_{\text{sample}}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.5214}{1.1324} \times 100\% = 46.04\%$$



Example:

A 0.2356 g sample containing only NaCl (58.44 g/mol) and BaCl₂ (208.23 g/mol) yielded 0.4637 g of dried AgCl (143.32 g/mol). Calculate the percent of each halogen compound in the sample.

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

عينة وزنها (g) 0.2356 تحتوي على (NaCl) ($M_w=58.44 \text{ g/mol}$) و (BaCl_2) ($M_w=208.23 \text{ g/mol}$) أنتجت عينة من (AgCl) ($M_w=143.32 \text{ g/mol}$) احسب النسبة المئوية لكل مركب هالوجيني في هذا السؤال.

Solution:

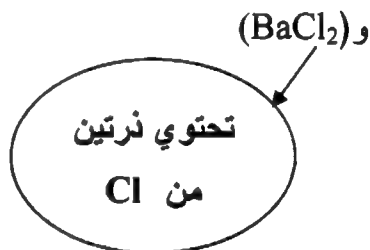
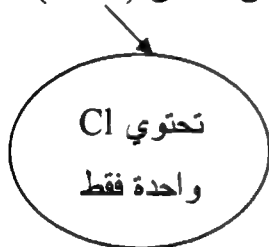
يوجد لدينا مجهولين في هذا السؤال وهما كتلة كل من (NaCl) و (BaCl_2) لذلك لا بد من تكوين معادلتين لإيجاد هذين المجهولين

$$m_{\text{sample}} = m_{\text{NaCl}} + m_{\text{BaCl}_2}$$

$$0.2356 = m_{\text{NaCl}} + m_{\text{BaCl}_2}$$

$$m_{\text{BaCl}_2} = 0.2356 - m_{\text{NaCl}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

عدد مولات AgCl يساوي عدد مولات Cl^- القادمة من كل من (NaCl)



$$n_{\text{AgCl}} = n_{\text{NaCl}} + (2 \times n_{\text{BaCl}_2})$$

$$n_{\text{AgCl}} = \frac{m}{M_w} = \frac{0.4637}{143.32} = 3.235 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_w} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{58.44}$$

$$n_{\text{BaCl}_2} = \frac{m_{\text{BaCl}_2}}{M_w} = \frac{m_{\text{BaCl}_2}}{208.23}$$

$$3.235 \times 10^{-3} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{58.44} + 2 \left(\frac{m_{\text{BaCl}_2}}{208.23} \right) \dots\dots\dots (2)$$

بتعويض معادلة رقم (١) في معادلة رقم (٢) تنتج المعادلة التالية:

$$3.235 \times 10^{-3} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{58.44} + 2 \left(\frac{0.2356 - m_{\text{NaCl}}}{208.23} \right)$$

وبحل هذه المعادلة رياضياً ينتج:

$$m_{\text{NaCl}} = 0.12956 \text{ g}$$

$$\% \text{ NaCl} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{sample}}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.12956}{0.2356} \times 100\% = 55.01\%$$

بما انهما المكونان الوحيدان للعينة

$$\Rightarrow \% \text{ BaCl}_2 = 100\% - 55.01\% = 44.99\%$$

أسئلة عامة على الوحدة

Suppose that you are adding AgNO_3 to NaCl Solution. What is the ion that exists in the counter-ion layer around AgCl particles after addition of an excess amount of AgNO_3 to NaCl solution:

- a. Na^+ b. Cl^- c. NO_3^- d. Ag^+ e. OH^-

The correct answer is (c)

To form a precipitate composed of large particle size.

- a. nucleation mechanism must prevail
- b. particle growth must prevail
- c. average relative super saturation must be large
- d. precipitating reagent must be added rapidly.
- e. The concentration of the precipitating reagent must be large.

The correct answer is (b)

Upon addition of AgNO_3 to a solution of KSCN , AgSCN colloidal particles are formed, A 0.5 mol of AgNO_3 is added to a solution containing 1 mole of KSCN , what is the ion that is found in the primary adsorption layer.

- a. SCN^- b. K^+ c. NO_3^- d. H^+
e. Ag^+

The correct answer is (a)

The mechanism of coprecipitation in which an ion like Pb^{2+} replaces another ion like Ba^{2+} is called:

- a. occlusion
- b. adsorption
- c. mechanical entrapment
- d. mixed-crystal formation
- e. peptization

The correct answer is (d)

Calculate the mass of Hg_3PO_4 (fw=696.74 g/mol) that is formed upon mixing 50.00 mL of a 0.423 M Na_3PO_4 solution with 34.42 mL of 0.5151 M HgNO_3 solution

- a. 11.96 g
- b. 7.321 g
- c. 4.118 g
- d. 1.035 g
- e. 0.9721 g

The correct answer is (c)

The process which is opposite of coagulation is:

- a. occlusion
- b. mechanical entrapment
- c. agglomeration
- d. precipitation
- e. peptization

The correct answer is (e)

Calculate the mass of AgI (fw=234.8 g/mol) that can be produced from addition of excess AgNO₃ to 0.698 g sample that contains 30.6% MgI₂ (fw=278.11 g/mol)

- a. 0.124 g
- b. 0.240 g
- c. 0.361 g
- d. 0.0356 g
- e. 1.07×10^{-3} g

The correct answer is (c)

In the gravimetric analysis of sulfate (SO₄²⁻) in MgSO₄ (fw=120.3g/mol) solution by precipitation as Ba SO₄ (fw=233.3g/mol). Suppose that a pocket containing MgSO₄ was occluded. What is the sign of error due to entrapment of MgSO₄ in this case.

- a. Positive
- b. negative
- c. zero
- d. indeterminate
- e. positive or negative

The correct answer is (b)

* لأن Mw — MgSO₄ أقل منه — BaSO₄

للنواصل مع المؤلف

0795306216

Upon gravimetric analysis of Ba^{2+} by precipitate as the BaSO_4 precipitation was contaminated by PbSO_4 . The coprecipitation in this case is referred to as:

- a. Occlusion b. adsorption c. peptization
- d. mechanical entrapment e. mixed-crystal formation

The correct answer is (e)

Encircle the correct statement:

- a. One must maximize the relative supersaturation ratio in order to obtain a large particle size.
- b. The rate of nucleation increases with increasing relative supersaturation ratio.
- c. The rate of particle growth is greatly enhanced by high relative supersaturation ratio.
- d. A colloidal precipitate is generally observed when the precipitate has high solubility.

The correct answer is (b)

Encircle the correct statement:

- a. Peptization occurs when the coagulated solid is washed in a large volume of pure water.
- b. Solubility increases with increased ionic strength.
- c. Dropwise addition of the precipitating reagent is recommended to lower the Q value.
- d. All of the above statements are correct.

The correct answer is (d)

Encircle the correct statement:

- a. Digestion improves the purity and filterability of the Co-precipitated colloidal precipitates.
- b. Addition of an electrolyte increases the chances of mixed crystal formation.
- c. Co-precipitation always causes regressive determinate errors.
- d. In homogeneous precipitation, the relative supersaturation ratio is kept low during the entire precipitation.

The correct answer is (d)

An Analyst tried to determine Cl^- by precipitation as AgCl : Encircle the correct statement.

- a. Silver nitrate was added slowly with stirring in order to increase Q .
- b. Nitric acid was added to the washing water in order to increase the volume of the primary and secondary adsorption layers and hence cause peptization.
- c. The precipitate was digested in order to decrease the relative supersaturation ratio.
- d. Co-precipitate was caused by mechanical entrapment.
- e. none-of the above statement is correct.

The correct answer is (e)

Solution:

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m}{\text{Mw}} = \frac{0.3367}{106} = 3.176 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.176 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{n}{v} = \frac{3.176 \times 10^{-3}}{28.66 \times 10^{-3}} = 0.11 \text{ M}$$

Encircle the correct statement:

- The rate of nucleation increases with increasing relative supersaturation.
- Fast addition of the precipitating reagent to the analyte solution minimizes (Q).
- Precipitates having high K_{sp} values form colloidal precipitates.
- Colloidal precipitates peptize by heating in presence of an electrolyte.
- In gravimetric analysis it is not important to obtain a hydrous precipitate as the weighing form of the precipitate.

The correct answer is (b)

Encircle the correct statement.

- precipitation from homogeneous solutions have the advantage of keeping high relative supersaturation value.
- Coprecipitation is a process in which normally soluble compounds are precipitated from solution down with the precipitate.

- c) Mixed crystal formation is a kind of coprecipitation that can, always cause a negative determinate error.
- d) Both inclusion and mechanical entrapment are coprecipitants that can be removed by washing.
- e) Digestion is not helpful in reducing errors caused by occlusion and mechanical entrapment.

The correct answer is (b)

The process of dispersing an insoluble material into a liquid as a colloid is called:-

- a) nucleation.
- b) digestion.
- c) occlusion.
- d) coagulation.
- e) peptization.

The correct answer is (e)

Suppose that you are adding AgNO_3 to NaCl solution. What is the ion that exists in the counter-ion layer around AgCl particles after addition of an excess amount of AgNO_3 to NaCl solution.

- a. Na^+
- b. Cl^-
- c. NO_3^-
- d. Ag^+
- e. OH^-

The correct answer is (c)

Encircle the correct statement which describes a gravimetric experiment.

- a. peptization is a result of decreased volumes of 1^0 and 2^0 adsorption layers.
- b. Digestion increases surface adsorption
- c. If one adds a little excess of the precipitating agent, one can achieve 100% precipitation of the analyte.
- d. Mixed crystal formation will always results in a positive error.
- e. Occlusion can be minimized by digestion.

The correct answer is (d)

A 0.3265 g sample containing NaCl (58.44) and BaCl₂ only (208.25 g/mol) yielded 0.3265 g of dried AgCl (143.32 g/mol) calculate the percent of BaCl₂ in the sample.

- | | | |
|------------|-----------|------------|
| a. 46.83% | b. 25.63% | c. 10.39 % |
| d. 18.62 % | e. 37.89% | |

A 3.586 g sample containing Magnesium chloride (95.0 g/mol) and Potassium chloride as dissolved in sufficient water to give 500 ml of solution. Analysis for the chloride content of a 50.0 ml aliquot resulted in the formation of 0.2136 g of AgCl (143.32 g/mol). The Magnesium in a second 50.0 ml aliquot was precipitated as MgNH₄PO₄, on ignition 0.0563 g of Mg₂P₂O₇ was formed. Calculate the percent of NaCl in the sample.

مفتاح الإبداع للكيوماء التحليلية

- a. 19.36 % b. 25.26 % c. 0.988 %
d. 13.44 % e. none of the above

١

الوحدة التاسعة

Chapter Nine

طرق المعايرة

Titrimetric Methods

المعايرة Titrimetry

تتضمن مجموعة من الطرق التحليلية التي تقوم مبدأ تحديد كمية محلول معروف التركيز والحجم والذي يتفاعل بشكل كلي مع المادة المراد تحليلها (مجهولة الكمية).

Includes a group of analytical methods that are based on determining the quantity of a reagent of known concentration that is required to react completely with the analyte.

ويوجد عدة طرق للمعايرة هي:

- (١) المعايرة الحجمية Volumetric Titrimetry
- (٢) المعايرة الوزنية Gravimetric Titrimetry
- (٣) المعايرة الكهربائية Coulometric Titrimetry
- (٤) معايرة التأكسد والإختزال Redox Titrimetry

وسوف نقوم في هذه الوحدة بدراسة المعايرة الحجمية

(١) المعايرة الحجمية Volumetric Titrimetry

وتعرف بأنها نوع من المعايرة والذي يكون فيه حجم المحلول المعياري هو الكمية المقاسة.

Type of titrimetry in which the volume of a standard reagent is the measured quantity

بعض المصطلحات الهامة المستخدمة في المعايرة الحجمية

Some terms used in Valumetric Titrimetry

(١) المحلول المعياري Standard Solution

هي محلول من مادة معروفة التركيز يستخدم في التحليل بالمعايرة.

A reagent of exactly known concentration that is used in titrimetric analysis.

وينقسم إلى نوعين رئيسيين وهما:

(١) محلول معياري أولي Primary Standard Solution

(٢) محلول معياري ثانوي Secondary Standard Solution

سوف يتم ذكرهم فيما بعد بالتفصيل.

(٢) المعايرة Titration

هي عملية يتم فيها إضافة المحلول المعياري إلى محلول يحتوي المادة

المراد تحليلها حتى يكتمل التفاعل بينهما وتنتهي كمية المادة المراد

تحليلها.

A process in which a standard reagent is added to solution of an analyte until the reaction between the analyte and reagent is Judged to be complete.

٣) المعايرة العكسية (Back Titration)

هي عملية يتم فيها إضافة كمية زائدة من المحلول المعياري إلى المحلول المراد تحليله بحيث يتفاعل مع كل المادة المراد تحليلها والزائد من هذا المحلول المعياري يعاير باستخدام محلول معياري آخر لتحديد كمية المادة المراد تحليلها.

A process in which the excess of a standard solution used to consume an analyte is determined by titration with second standard solution.

٤) نقطة التكافؤ (Equivalence Point)

هي نقطة في المعايرة تتساوى فيها كمية المادة المضافة من المحلول المعياري مع كمية المادة المراد تحليلها.

The point in a titration when the amount of added standard reagent is exactly equivalent to the amount of analyte.

هذه النقطة يصعب تحديدها بالطرق التقليدية لأنها لا تحتوي على تغير فيزيائي "مثل تغير اللون" قد يلاحظه المحلل. No physical change.

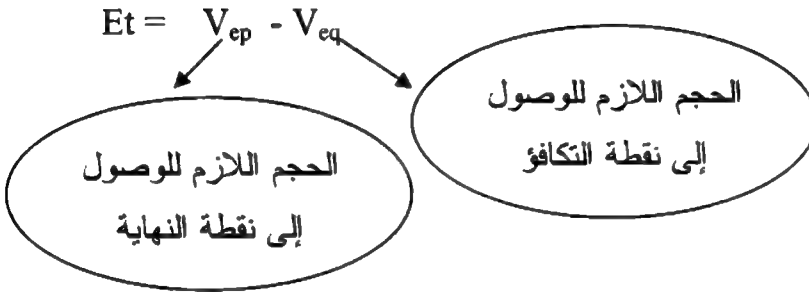
٥) نقطة النهاية (End Point)

هي نقطة في المعايرة تأتي مباشرة بعد نقطة التكافؤ ويحدث فيها تغير فيزيائي نلاحظه مباشرة.

The point in a titration when a physical change occurs.

٦) خطأ المعايرة (Titration Error)

هو الخطأ الناتج عن إضافة كمية إضافية من المحلول المعياري للوصول إلى نقطة النهاية عن ما هو لازم للوصول إلى نقطة التكافؤ.



ونستطيع إيجاد كمية هذا الخطأ باستخدام معايرة الخوالي (Blank titration). سوف ندرسه لاحقاً

٧) الكاشف (Indicator)

هي مادة تضاف للمحلول المراد تحليله بحيث تعطي تغير باللون عند الوصول لنقطة النهاية (End point).

❖ المادة المعايرة الأولية (Primary Standard)

هي مادة عالية النقاوة (highly purified) مستقرة بحيث لا تتفاعل مع عناصر الهواء أو البكتيريا وبذلك تحافظ على تكوين وتركيز ثابت ونستطيع تحضير محلول بتركيز معين وذلك بإضافة كمية محدودة منها

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

بحجم محدد من المحلول وتستخدم كمادة مرجعية (Reference material) وذلك لتحديد تركيز المحاليل المعيارية الثانوية (Secondary Standard Solution) في عملية يطلق عليها اسم (Standardization) وذلك لتحديد تركيز المواد المعيارية الثانوية قبل إجراء عملية المعايرة بها بقليل.

وبشكل عام تكون المادة المعيارية الأولية عبارة عن مركب ضعيف (weak) فقد تكون حمض ضعيف (weak acid) أو قاعدة ضعيفة (weak base).

يجب أن تمتلك المادة المعيارية الأولية عدة صفات وهي:

- ١) نقاوة عالية (High Purity).
- ٢) مستقرة في الهواء الجوي (atmospheric stability).
- ٣) أن لا تكون مركبات مائية لها القدرة على امتصاص الرطوبة الجوية (absence of hydrate water).
- ٤) تكلفته معتدلة (Modest cost).
- ٥) يذوب في الوسط الذي ستجري فيه المعايرة Reasonable solubility in the titration medium.

٦) يمتلك كتلة مولية مرتفعة (وذلك لتقليل الخطأ النسبي الناتج عن عملية التوزين في حسابات التركيز. Reasonably large molar mass (Mw)

❖ المادة المعيارية الثانوية (Secondary Standard)

هي مواد ومحاليل نستطيع معرفة تركيزها بواسطة التحليل الكيميائي "معايرة مع محلول معياري أولي" ويستخدم كمادة مرجعية (Reference material) في عمليات التحليل المعايرة، وتكون المادة المعيارية الثانوية بشكل عام قوية (strong) فقد تكون حمض قوي (strong acid) أو قاعدة قوية (strong base) إلخ.

ويجب على هذه المواد أن تمتلك الصفات التالية:

- (١) مستقرة نسبياً "خلال الفترة التي يتم فيها إجراء عملية المعايرة" be sufficiently stable.
- (٢) تتفاعل بشكل سريع مع المادة المراد تحليلها React rapidly with the analyte.
- (٣) تتفاعل بشكل مكتمل تقريباً مع المادة المراد تحليلها React more or less completely with the analyte.
- (٤) يجب أن يكون اختياري بتفاعله مع المادة المراد تحليلها Undergo a selective reaction with the analyte.

حسابات المعايرة الحجمية Volumetric Calculation

لا يوجد جديد هنا، كما مرّ معنا بالسابق تماماً بالإعتماد على المعادلة الموزونة وحساب عدد المولات وإيجاد المجاهيل على إختلاف نوعها "كتلة، تركيز، إلخ" والأسئلة التالية ستوضح هذه الفكرة.

Example:

Describe the preparation of 2.000 L of 0.0500 M AgNO_3 (169.87 g/mol) from the primary standard grade solid.

صف طريقة تحضير محلول بحجم (2.000L) وتركيز (0.0500) من AgNO_3 (Mw=169.87g/mol) من مادته الأولية الصلبة

Solution:

$$\begin{aligned} n_{\text{AgNO}_3} &= M \times V \\ &= 0.05 \times 2 = 0.1 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{AgNO}_3} &= n \times \text{Mw} \\ &= 0.1 \times 169.87 = 16.987 \text{ g} \end{aligned}$$

Example:

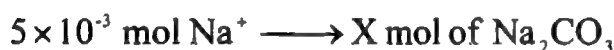
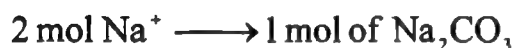
A standard 0.0100 M solution of Na^+ is required to calibrate a flame photometric method to determine the element. Describe how 500 mL of this solution can be prepared from primary standard Na_2CO_3 (105.99 g/mol).

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

محلول معياري من (Na^+) بتركيز (0.0100M) يستخدم في إحدى طرق التحليل الآلي وهي (flame photometric) لتحديد العناصر، صف كيفية تحضير محلول بحجم (500ml) من هذا الأيون من المحلول المعياري الأولي (Na_2CO_3) ($M_w=105.99 \text{ g/mol}$).

$$V = 500 \text{ ml} = 0.5 \text{ L}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{Na}^+} &= m \times V \\ &= 0.01 \times 0.5 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$



$$\Rightarrow n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{5 \times 10^{-3}}{2} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= n \times M_w \\ &= 2.5 \times 10^{-3} \times 105.99 = 0.265 \text{ g} \end{aligned}$$

Example:

How would you prepare 50.0 mL portions of standard solutions that are 0.00500 M, 0.00200 M, and 0.00100 M in Na^+ from 0.010 M solution of Na^+ ?

كيف تستطيع تحضير محلول حجمه (50.0ml) بتركيز

0.00100 m (c 0.00200 m (b 0.00500 m (a

من محلول وبتركيز (0.010M) من Na^+

Solution:

$$\begin{aligned} \text{a) } M_1 V_1 &= M_2 V_2 \\ 0.01 \times V_1 &= 0.005 \times 50 \\ \Rightarrow V_1 &= 25 \text{ ml} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } M_1 V_1 &= M_2 V_2 \\ 0.01 \times V_1 &= 0.002 \times 50 \\ \Rightarrow V_1 &= 10 \text{ ml} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } M_1 V_1 &= M_2 V_2 \\ 0.01 \times V_1 &= 0.001 \times 50 \\ \Rightarrow V_1 &= 5 \text{ ml} \end{aligned}$$

Example:

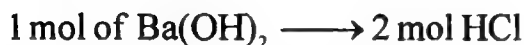
A 50.00 mL portion of an HCl solution required 29.71 mL of 0.01963 M Ba(OH)₂ to reach an end point with bromocresol green indicator. Calculate the molarity to the HCl.

(50.0 ml) من HCl اللازم للوصول لنقطة النهاية عند معايرة محلول من (Ba(OH)₂) بتركيز (0.01963) وحجم (29.71 ml) احسب التركيز المولاري لـ HCL ؟

Solution:

$$V_{\text{Ba(OH)}_2} = 29.71 \text{ ml} = 0.02971 \text{ L}$$

$$n_{\text{Ba(OH)}_2} = m \times V = 0.01963 \times 0.02971 = 5.83 \times 10^{-4} \text{ mol}$$



$$\Rightarrow n_{\text{HCl}} = 1.166 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V_{\text{HCl}} = 500 \text{ ml} = 0.05 \text{ L}$$

$$\Rightarrow M_{\text{HCl}} = \frac{n}{V} = \frac{1.166 \times 10^{-3}}{0.05} = 0.02333 \text{ M}$$

Example:

Titration of 0.2121 g of pure $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (134.00 g/mol) required 43.31 mL of KMnO_4 . what is the molarity of the KMnO_4 solution? The chemical reaction is:



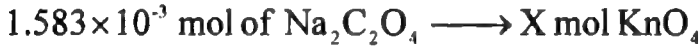
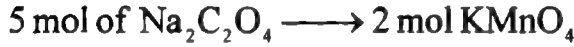
عند معايرة (0.2121g) من المادة النقية لـ $(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ (Mw=134g/mol) إحتجنا إلى (43.41 ml) من محلول (KMnO_4) هو التركيز المولاري لـ KMnO_4 ومعادلة التفاعل هي:



Solution:

MnO_4^- بالمعادلة هي نفسها KMnO_4 و $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ في المعادلة هي نفسها $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

$$V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m}{M_w} = \frac{0.2121}{134} = 1.583 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



$$\Rightarrow n_{\text{KMnO}_4} = 6.33 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = 43.31 \text{ ml} = 0.04331 \text{ L}$$

$$\Rightarrow M_{\text{KMnO}_4} = \frac{n}{v} = \frac{6.33 \times 10^{-4}}{0.04331} = 0.01462 \text{ M}$$

Example:

A 0.8040 g sample of an iron ore is dissolved in acid. The iron is then reduced to Fe^{2+} and titrated with 47.22 mL of 0.02242 M KMnO_4 solution. Calculate the results of this analysis in terms of (a) %Fe (55.847 g/mol) and (b) % Fe_3O_4 (231.54 g/mol). The reaction of the analyte with the reagent is described by the equation.

(0.8040 g) وزن عينة من خام الحديد، أنيبت في حامض، ونم إختزال الحديد ليتحول إلى (Fe^{2+}) الذي تم معايرته مع محلول من (KMnO_4) بحجم (47.22 ml) وتركيز (0.02242 M) احسب النتائج على شكل:

(a) النسبة المئوية لـ Fe (Mw=55.847 g/mol)

(b) النسبة المئوية لـ Fe₃O₄ (Mw=231.54 g/mol)

Solution:

a)

$$V_{\text{KMnO}_4} = 47.22 \text{ ml} = 0.04722 \text{ L}$$

$$n_{\text{KMnO}_4} = m \times V$$

$$= 0.02242 \times 0.04722 = 1.0587 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



$$\Rightarrow n_{\text{Fe}^{+2}} = 5.293 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow M_{\text{Fe}^{2+}} = n \times Mw$$

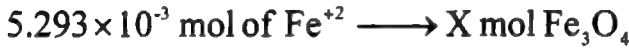
$$= 5.293 \times 10^{-3} \times 55.847 = 0.2956 \text{ g}$$

$$\% \text{ Fe}^{+2} = \frac{m_{\text{Fe}^{+2}}}{m_{\text{sample}}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.2956}{0.8040} \times 100\% = 36.77\%$$

b)

أوجدنا عدد مولات Fe^{2+} من الفرع الأول وتساوي (5.293×10^{-3}) mol ونلاحظ أن كل جزئ من (Fe_3O_4) يحتوي على ثلاث ذرات من (Fe).



$$\Rightarrow n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1.764 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = n \times \text{Mw}$$

$$= 1.764 \times 10^{-3} \times 231.54 = 0.4085 \text{ g}$$

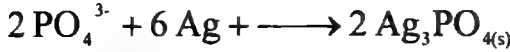
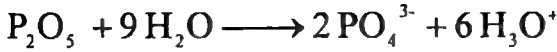
$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{m_{\text{sample}}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.4085}{0.8040} \times 100\% = 50.81\%$$

Example:

The phosphorus in a 4.258 g sample of a plant food was converted to PO_4^{3-} and precipitated as Ag_3PO_4 through the addition of 50.00 mL of 0.0820 M KSCN. Express the results of this analysis in terms of % P_2O_5 .

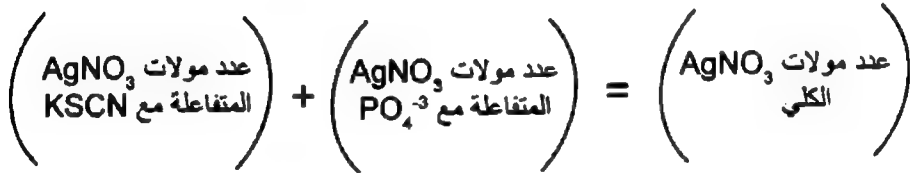
The chemical reactions are:



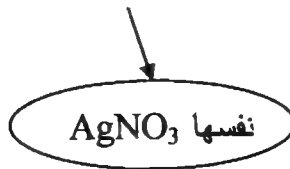
الفسفور الموجود في عينة من الطعام النباتي وزنها (4.258 g) تم تحويلها إلى (PO_4^{3-}) وتم ترسيب هذا الأيون على شكل (Ag_3PO_4) بإضافة (50.0ml) بتركيز (0.0820 M) من AgNO_3 والزايد من AgNO_3 تم معايرته عكسياً مع (4.86ml) بتركيز (0.0625 m) من (KSCN)، عبّر عن نتيجة التحليل بالنسبة المئوية لـ $(\% \text{P}_2\text{O}_5)$

Solution:

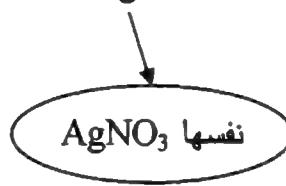
هذا السؤال يمثل المعايرة العكسية التي سندرس طريقة حلها بالتفصيل في هذا السؤال والذي يليه:



ومن خلال المعادلات المعطاة بالسؤال فإن:



$$\Rightarrow n_{\text{AgNO}_3} = 3 \times n_{\text{PO}_4^{3-}} \dots\dots\dots (2)$$



$$\Rightarrow n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{KSCN}} = (M \times V)_{\text{KSCN}} \dots\dots\dots (3)$$



بتعويض المعادلتين (2,3) في المعادلة رقم (1)

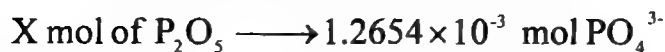
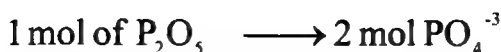
$$(M \times V)_{\text{AgNO}_3} = 3 n_{\text{PO}_4^{3-}} + (M \times V)_{\text{KSCN}}$$

$$(0.082 \times 0.05) = 3 n_{\text{PO}_4^{3-}} + (0.0625 \times 4.86 \times 10^{-3})$$

$$\Rightarrow 3 n_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{(0.082 \times 0.05) - (0.0625 \times 4.86 \times 10^{-3})}{3}$$

$$n_{\text{PO}_4^{3-}} = 1.2654 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

من المعادلة الأولى من المعادلات المعطاة بالسؤال



$$\Rightarrow n_{P_2O_5} = 6.327 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{P_2O_5} = n \times Mw$$

$$= 6.327 \times 10^{-4} \times 141.9 = 0.08972 \text{ g}$$

$$\% P_2O_5 = \frac{m_{P_2O_5}}{m_{\text{sample}}} \times 100\%$$

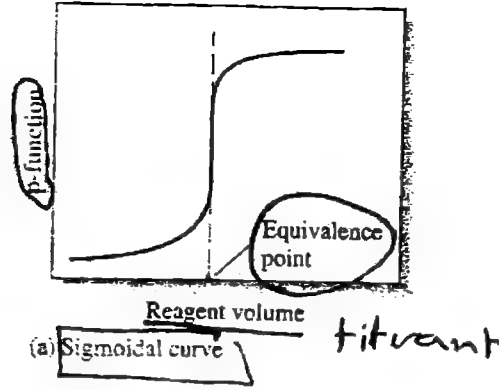
$$= \frac{0.08978}{4.258} \times 100\% = 2.11\%$$

أنواع منحنيات المعايرة Types of Titration

يوجد نوعين من منحنيات المعايرة وهما:

١) منحنى (S) Sigmoidal Curve

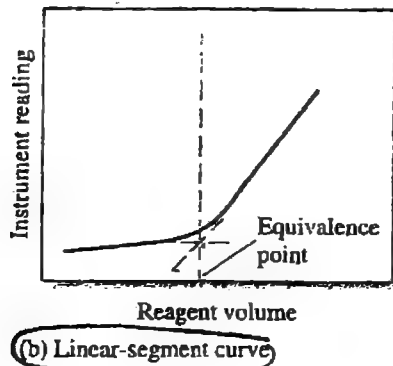
يكون هذا المنحنى برسم إقتران (P) (P-function) للمادة المراد تحليلها (analyte) مقابل حجم المحلول المعايير (Reagent) المستخدم في عملية المعايرة ويكون على شكل حرف (S) ولذلك يطلق عليه اسم (Sigmoidal Curve).



٢) المنحنى الخطي المنفصل Liner - segment curve

في هذا المنحنى نقوم برسم قراءة الجهاز (instrument reading) المستخدم في عملية المعايرة وهذه القراءة تتناسب طردياً مع تركيز المادة المراد تحليلها (analyte) مقابل حجم المحلول المعايير (Reagent).

ونلاحظ أن شكل المنحنى عبارة عن خط مستقيم منفصل عند نقطة التكافؤ (equivalent point) لذلك يطلق عليه اسم (Linear-segment curve).



ملاحظة هامة

عزيزي الطالب إنتبه لموقع نقطة التكافؤ (equivalent point) وكيفية تحديدها في كلتا المنحنيين.

معايرة الترسيب (Precipitation Titrimetry)

هي المعايرة التي يتكون فيها راسب شحيح الذوبان وعادة في هذا النوع من المعايرة نستخدم نترات الفضة ($\text{Silver nitrate AgNO}_3$) كمادة معايرة (Precipitating Agent) وقدرته على التفاعل مع الهاليدات (I^- , Br^- , Cl^-) والأيونات السالبة النبيهة بالهاليدات (halide-like anions) مثل (CNO^- , CN^- , SCN^-) بحيث يكون Ag^+ معها راسب شحيح الذوبان.

وبسبب استخدام نترات الفضة (AgNO_3) يطلق على هذا النوع من المعايرة إسم (Argenometric method) في هذا النوع من المعايرة يكون (AgNO_3) هو المادة المعايرة بحيث أن حجمه يتغير مع مرور الوقت والمادة المعايرة وهي الهاليدات أو الأيونات الشبيهة بها تكون بالأسفل (داخل وعاء Beacker) بحجم وتركيز معين أو العكس.

خلال هذه المعايرة نقوم برسم إختزان (P) للأيون السالب للهاليدات وأشباها ($\text{P}[\text{x}^-]$) أو ($\text{P}[\text{Ag}^+]$) مقابل حجم (AgNO_3) المضاف.

وهنا سوف نرسم ($\text{P}[\text{Ag}^+]$) مقابل حجم (AgNO_3) المضاف.

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

من خلال معرفتنا لعدد مولات (AgNO_3) وعدد مولات الهاليد أو شبيهه (X^-) نستطيع معرفة موقعنا من المعايرة أو استخدام القانون المناسب لها، والقوانين تكون كالتالي:

(1) في بداية المعايرة (at initial)

لم يتفاعل شيء من (X^-) مع (Ag^+)

$$n_{\text{AgNO}_3} = 0 \cdot (n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{Ag}^+})$$

\Rightarrow

$$P_x = -\log [\text{X}^-]$$

(2) قبل نقطة التكافؤ (Before equivalent point)

$$n_{\text{X}^-} > n_{\text{AgNO}_3}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp} \times V_{\text{Tot}}}{n_{\text{X}^-} - n_{\text{AgNO}_3}}$$

حفظ

V_{Tot} = Total Volume (L) الحجم الكلي للمحلول

وهو مجموع الحجم لـ X^- و AgNO_3

$$\Rightarrow [\text{X}^-] = \frac{n_{\text{X}^-} - n_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{Tot}}}$$

٣) عند نقطة التكافؤ (at equivalant point)

$$n_{X^-} = n_{AgNO_3}$$

$$\Rightarrow [X^-] = [Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} \quad \text{حفظ}$$

٤) بعد نقطة التكافؤ (after equivalant Point)

$$n_{AgNO_3} > n_{X^-}$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = \frac{n_{AgNO_3} - n_{X^-}}{V_{Tot}} \quad \text{حفظ}$$

$$[X^-] = \frac{K_{sp} \times V_{Tot}}{n_{AgNO_3} - n_{X^-}}$$

ملاحظة هامة:

❖ عزيزي الطالب يجب معرفة عدد مولات كل (X^-) و $(AgNO_3)$ ثم تقرر موقعك من المعايرة واستخدام القانون المناسب. لقد قمت باشتقاق القوانين وتبسيطها لاستخدامها بشكل مباشر بالحل.

❖ السؤال التالي يوضح طريقة الحل.

Example:

Perform calculations needed to generate a titration curve for 50.00 mL of 0.0500 M NaCl with 0.1000 M AgNO₃ (for AgCl, K_{sp}=1.82 x 10⁻¹⁰)

Reaction:



قم بعمل الحسابات المناسبة لعمل منحنى معايرة لمحلول من (NaCl) بتركيز (0.0500 M) وحجم (50.00 ml) مع محلول من AgNO₃ بتركيز (0.1000 M). (K_{sp} for AgCl=1.82 x 10⁻¹⁰)

Solution:

عزيزي الطالب سوف أقوم بالمعايرة على أربع خطوات كالسابق وحساب كل من (P_{Ag}) و (P_{Cl}).

(١) عند البداية (V_{AgNO₃}=0)

$$\Rightarrow n_{\text{AgNO}_3} = 0$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}] = 0.05 \text{ M}$$

$$\Rightarrow P_{\text{Cl}} = -\log [\text{Cl}^-] = -\log 0.05 = 1.3$$

(٢) قبل نقطة التكافؤ (V_{AgNO₃}=10 ml)

$$V_{\text{NaCl}} = 50 \text{ ml} = 0.05 \text{ L}$$

$$V_{\text{AgNO}_3} = 10 \text{ ml} = 0.01 \text{ L}$$

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

نقوم بحساب عدد مولات كل من (Ag⁺, Cl⁻) وتذكر عزيزي الطالب بأن:

$$n_{Cl^-} = n_{NaCl}$$

$$n_{Ag^+} = n_{AgNO_3}$$

$$\Rightarrow n_{Cl^-} = M \times V = 0.05 \times 0.05 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



ثابتة طوال فترة المعايرة

$$n_{Ag^+} = M \times V = 0.1 \times 0.01 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

نحن قبل نقطة التكافؤ $n_{Cl^-} > n_{Ag^+} \Rightarrow$

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp} \times V_{Tot}}{n_{x^-} - n_{AgNO_3}}$$

$$= \frac{1.82 \times 10^{-10} \times (0.05 + 0.01)}{(2.5 \times 10^{-3}) - (1 \times 10^{-3})} = 7.82 \times 10^{-9}$$

$$\Rightarrow P_{Ag} = -\log [Ag^+] = -\log (7.82 \times 10^{-9}) = 8.137$$

(٣) عند نقطة التكافؤ ($V_{AgNO_3} = 25 \text{ ml}$)

$$V_{\text{AgNO}_3} = 25 \text{ ml} = 0.025 \text{ L}$$

$$n_{\text{Cl}^-} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (\text{من الفرع السابق})$$

$$n_{\text{Ag}^+} = M \times V = 0.1 \times 0.025 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+} \Rightarrow \text{نحن عند نقطة التكافؤ}$$

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}}} \\ &= \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow P_{\text{Cl}} = P_{\text{Ag}} = -\log(1.35 \times 10^{-5}) = 4.87$$

٤) بعد نقطة التكافؤ ($V_{\text{AgNO}_3} = 26 \text{ ml}$)

$$V_{\text{AgNO}_3} = 26 \text{ ml} = 0.026 \text{ L}$$

$$n_{\text{Cl}^-} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (\text{ثابتة})$$

$$n_{\text{Ag}^+} = M \times V = 0.1 \times 0.026 = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Ag}^+} > n_{\text{Cl}^-} \Rightarrow \text{نحن بعد نقطة التكافؤ}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{Ag}^+] &= \frac{n_{\text{Ag}^+} - n_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{Tot}}} \\ &= \frac{(2.6 \times 10^{-3}) - (2.5 \times 10^{-3})}{(0.05 + 0.026)} = 1.316 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

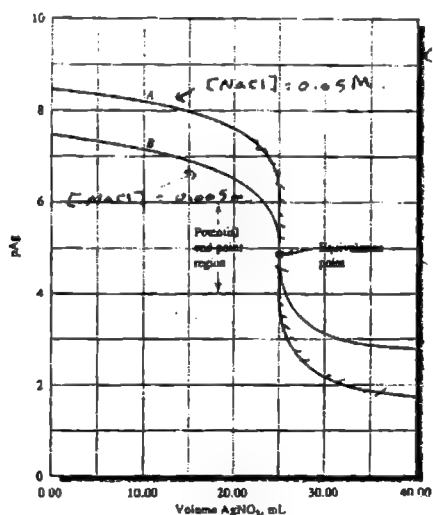
$$\Rightarrow P_{\text{Ag}} = 2.88$$

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp} \times V_{Tot}}{n_{AgNO_3} - n_{Cl^-}} = \frac{1.82 \times 10^{-10} \times (0.05 + 0.026)}{(2.6 \times 10^{-3}) - (2.5 \times 10^{-3})} = 1.38 \times 10^{-7} M$$

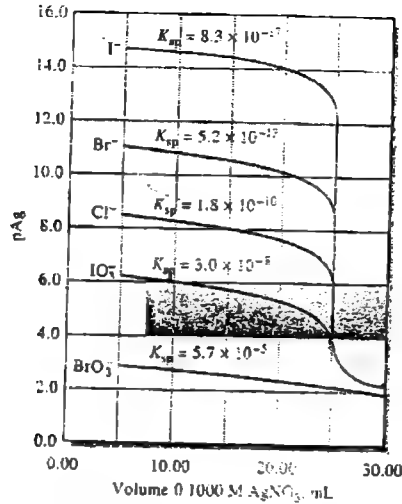
العوامل المؤثرة على معايرة الترسيب

Factors affecting of precipitation titrimetry

(١) كلما زاد تركيز المادة المراد تحليلها (analyte) زادت القفزة (jump) في عملية المعايرة وبذلك تصبح المعايرة أفضل وأكثر دقة.



(٢) كلما قلت (K_{sp}) زادت لاقفزة (jump) في عملية التحليل وبذلك تصبح المعايرة أفضل وأكثر دقة.



الكواشف المستخدمة في المعايرة بواسطة (AgNO₃)

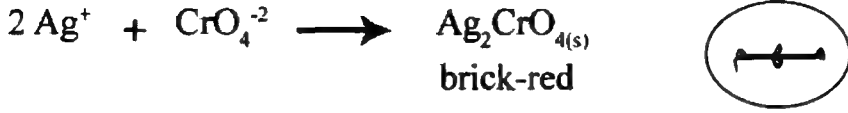
Indicators for Argentometric Titrations

يوجد ثلاث طرق للمعايرة باستخدام (AgNO₃) سوف أذكرها وأذكر الكواشف المستخدمة فيها والوسط (medium) الذي يجري فيه التفاعل وهي كالتالي:

(١) طريقة مور (The Morh method)

تستخدم هذه الطريقة لتحديد تركيز كل من الأيونات التالية (Cl⁻, Br⁻) باستخدام أيون الكرومات (CN⁻) بحيث يستخدم أيون الكرومات (Chromate ion CrO₄²⁻) ككاشف، بحيث يعطي لون أحمر قرميدي (brick-red) لراسب (Ag₂CrO₄ Precipitate) المتكون بعد إنتهاء كمية الأيون المراد تحليله

(CN⁻, Br⁻, Cl⁻) حسب المعادلة التالية:



يجب أن تحدث هذه المعايرة في وسط متعادل (neutral) أو قاعدي (Basic medium) (PH from 7-10) والسبب لأن CrO_4^{2-} عبارة عن قاعدة مرافقة لحمض (H_2CrO_4) بحيث تتفاعل في الوسط الحامضي (acidic medium).

وبذلك يفقد (CrO_4^{2-}) خاصيته ككاشف وتكون طريقة مور بالمعايرة المباشرة (Direct Titration)

(٢) طريقة فاجان (The Fajans method)

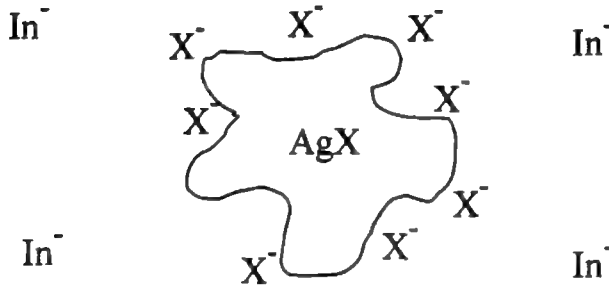
تعمل طريقة فاجان على المعايرة المباشرة باستخدام كواشف إدمصاصية (adsorption indicators) تلتصق بسطح الراسب المتكون بعد نقطة التكافؤ (equivalent point) مباشرة لاعطاء لون مختلف للراسب. ومن أنواع هذه الكواشف:

A) Fluorescein indicator

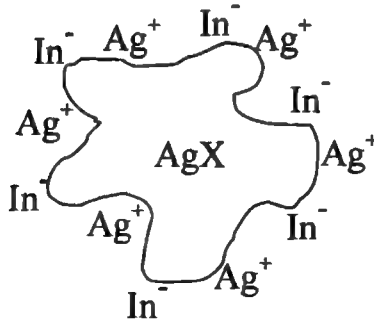
بحيث يتغير لونه من ناصفر إلى أخضر (yellow – green)

B) Iosin

وسبب ارتباط الكاشف بالراسب بعد نقطة التكافؤ هو أنه قبل نقطة التكافؤ يكون $[X^-]$ هو الزائد (excess) في المحلول وبذلك يحيط بالراسب لذلك يتناثر مع الكاشف الذي يحمل هو أيضاً بدوره شحنة سالبة.



أما بعد نقطة التكافؤ فإن أيون (Ag^+) يكون هو الزائد (excess) والمحيط بالراسب لذلك يتجاذب مع الكاشف ويربطه بالراسب.



تكون المعايرة حسب طريقة فاجان، سريعة (Rapid) ودقيقة (accurate) ومصادقة (reliable) لكنها محدودة لعدد من معايرات الترسيب يتكون فيها راسب غروي بسرعة.

(٣) طريقة فولهارد (The Volhard method)

تعتمد هذه الطريقة على معايرة (Ag^+) مع (SCN^-) حسب المعادلة التالية:



واستخدام كاشف $(Iron (III) Fe^{+3})$ والذي يعطي محلول لونه أحمر (red) عند تفاعله مع الزائد من SCN^- بعد نقطة التكافؤ حسب المعادلة التالية:



دائماً تقوم طريقة فولهارد على عمل معايرة عكسية (Back-titration) وذلك بإضافة كمية زائدة من $(AgNO_3)$ للمحلول الذي يحتوي المادة المراد تحليلها (X^-) والتفاعل معها بشكل كلي والزائد (excess) من $AgNO_3$ تتم معايرته بواسطة (SCN^-) باستخدام كاشف (Fe^{3+}) .

ملاحظة هامة:

ذائبية $(AgSCN)$ أقل من ذائبية $(AgBr, AgCl = AgX)$ وهذا يؤدي إلى أن يحل (SCN^-) مكان (X^-) بعد نفاذ كمية Ag^+ من المحلول، لذلك لابد من منع هذا التفاعل عن طريق:

١. ترسيب (AgX) قبل البدء في معايرة الزائد من Ag^+ مع (SCN^-) ،

Filtrating the silver chloride before under taking the Back-titration

٢. تغليف الراسب (AgX) الناتج بمادة (Nitro Benzene) لمنعها من

التفاعل.

Use Nitro Benzene to cover the (AgX) Precipitate.

ملاحظة هامة:

يجب أن يجري هذا التفاعل في وسط حامضي (acidic medium) لمنع ترسيب الكاشف (Fe^{3+}) على شكل أوكسيد الحديد (Fe_2O_3) حسب التفاعل التالي:



مبادئ معايرة الإبطال (الحموض والقواعد).

Principles of Neutralization Titrations

في هذا الجزء من المعايير سوف نقوم بمعايرة الإبطال للحمض والقاعدة لكن ليس بالطريقة المبسطة التي مرت معنا في كيمياء (١٠١)، لكن بطريقة لرسم منحني المعايرة كما ورد في نهاية الوحدة السابقة من معايرة الترسيب.

المحاليل المعيارية (standard solutions):

المحاليل المعيارية المستخدمة في معايرة الحمض والقاعدة تكون أحماض أو قواعد قوية دائماً (always strong Acids or Bases) ومن أشهرها (HCl , KOH , NaOH , H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3). وفي هذه الوحدة سيكون استخدامنا لـ (HCl) التي تعمل بنفس طريقة HNO_3 ، HClO_4 من حيث الحسابات) و (NaOH) التي تعمل بنفس طريقة (KOH).

ولا تستخدم الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة كمواد معيارية لأن تفاعلها بطيء وغير مكتمل وبذلك لا تعطي نتائج التحليل الصحيحة.

كواشف الحموض والقواعد (Acid/Base Indicators):

تكون قواعد معايرة الحمض والقاعدة عبارة عن أحماض عضوية ضعيفة أو قواعد عضوية ضعيفة بحيث يختلف لونها وهي غير متفككة عن لون حمضها أو قاعدتها المرافقة

Weak organic Acid or weak organic Base whose undissociated form differs in color from its conjugate Base or its conjugate Acid

حسب المعادلة التالية:



مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

ومثال على الكواشف العضوية المستخدمة هو فينول فثالين (phenol phthalien) الذي يتغير لونه من عديم اللون (colorless) في الوسط الحامضي (acidic medium) إلى أحمر (red) أو زهري (pink) في الوسط القاعدي (Basic medium) وكل كاشف له فترة يعمل فيها نطلق عليها اسم مدى الرقم الهيدروجيني للكاشف (Indicator PH Range)

$$\text{Indicator PH Range} = \text{PKa} \pm 1$$

K_a = تعبير ثابت التفكك للكاشف من النوع الحامضي.

Equilibrium constant expression for the dissociation of an acid type indication

وكل كاشف له (K_a) ثابتة لا تتغير.

ومن خلال قيم هذا المدى في الرقم الهيدروجيني نستطيع اختيار الكاشف المناسب (Suitable Indicator) لعملية المعايرة التي سنقوم بها، وهذا باختيار مدى للرقم الهيدروجيني تكون فيه نقطة التكافؤ (equivalent point) لعملية المعايرة من ضمنه.

مفتاح الإبداع للكيمياء التحليلية

والجدول التالي يبين بعض أنواع الكواشف ومدى الرقم الهيدروجيني لهذه الكواشف واللون الذي يعبر عنه في كل وسط.

Some Important Acid/Base Indicators				
Common Name	Transition Range, pH	pK_a^*	Color Change†	Indicator Type‡
Thymol blue	1.2–2.8	1.65§	R–Y	1
	8.0–9.6	8.96§	Y–B	
Methyl yellow	2.9–4.0		R–Y	2
Methyl orange	3.1–4.4	3.46§	R–O	2
Bromocresol green	3.8–5.4	4.66§	Y–B	1
Methyl red	4.2–6.3	5.00§	R–Y	2
Bromocresol purple	5.2–6.8	6.12§	Y–P	1
Bromothymol blue	6.2–7.6	7.10§	Y–B	1
Phenol red	6.8–8.4	7.81§	Y–R	1
Cresol purple	7.6–9.2		Y–P	1
Phenolphthalein	8.3–10.0		C–R	1
Thymolphthalein	9.3–10.5		C–B	1
Alizarin yellow GG	10–12		C–Y	2

*At ionic strength of 0.1.

†B = blue; C = colorless; O = orange; P = purple; R = red; Y = yellow.

‡(1) Acid type: $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$; (2) Base type: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^- + OH^-$.

§For the reaction $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$.

Example:

إذا كانت نقطة التكافؤ لعملية المعايرة $V = 7$ فإننا نختار من الجدول السابق (Phenol red) الذي يمتلك مدى للرقم الهيدروجيني هو (6.8 – 8.4) بحيث تكون (ph=7) من ضمنه.

معايرة الأحماض القوية والقواعد القوية

Titration of strong Acids and strong Bases

سوف نستخدم في هذا المعايرة (HCl) كحمض قوي " ولو وضعنا مكانه HNO_3 أو HClO_4 يكون الحل بنفس الطريقة" و (NaOH) كقاعدة قوية " ولو وضعنا مكانه KOH يكون الحل بنفس الطريقة" ويعتمد القانون المستخدم على عدد مولات كل من (HCl ، NaOH).

١. إذا كان HCl لوحده في المحلول

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}]$$

٢. إذا كانت NaOH لوحدها في المحلول

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]$$

٣. إذا كان $(n_{\text{NaOH}} < n_{\text{HCl}})$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Tot}}}$$

بوحدة لتر

٤. إذا كان ($n_{\text{NaOH}} > n_{\text{HCl}}$)

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{NaOH}} - n_{\text{HCl}}}{V_{\text{Tot}}}$$

٥. إذا كان ($n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$)

$$\Rightarrow \text{PH}=7$$

لأننا نكون وصلنا لنقطة التكافؤ، ونحن نعلم أن تفاعل حمض قوي مع قاعدة قوية يعطي ملح متعادل (neutral salt)

والسؤال التالي يوضح كيفية الحل:

Example:

Generate the hypothetical titration curve for the titration of 50.00 mL of 0.0500 M HCl with 0.1000 M NaOH.

إصنع منحنى المعايرة الافتراضي لمعايرة (50.00 ml) بتركيز (0.050 m) من HCl مع محلول معياري من (NaOH) بتركيز (0.10 m).

Solution:

سوف آخذ عدة نقاط كما ورد في معايرة الترسيب وهي كالتالي:

(١) في البداية ($V_{\text{NaOH}} = 0 \text{ ml}$) at initial

$$\Rightarrow [H_3O^+] = [HCl] = 0.05 \text{ M}$$

$$\Rightarrow PH = -\log[H_3O^+] = -\log 0.05 = 1.3$$

(٢) قبل نقطة التكافؤ ($V_{NaOH} = 10 \text{ ml}$) Before equivalent point

$$n_{HCl} = m \times v = 0.05 \times 50 \times 10^{-3} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ثابتة طوال فترة

$$n_{NaOH} = m \times v = 0.1 \times 10 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

المعايرة

$$\Rightarrow n_{HCl} > n_{NaOH}$$

$$[H_3O^+] = \frac{n_{HCl} - n_{NaOH}}{V_{Tot}} = \frac{(2.5 \times 10^{-3}) - (1 \times 10^{-3})}{(50 + 10) \times 10^{-3}} = 0.025 \text{ M}$$

$$\Rightarrow PH = -\log 0.025 = 1.6$$

(٣) عند نقطة التكافؤ ($V_{NaOH} = 25 \text{ ml}$) at equivalent Point

$$n_{HCl} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(من الخطوة السابقة)

$$n_{NaOH} = M \times V = 0.1 \times 25 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow n_{HCl} = n_{NaOH} \Rightarrow \boxed{PH=7}$$

٤) بعد نقطة التكافؤ ($V_{\text{NaOH}}=25.1 \text{ ml}$) after equivalent point

$$n_{\text{HCl}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{NaOH}} = M \times V = 0.1 \times 25.1 \times 10^{-3} = 2.51 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

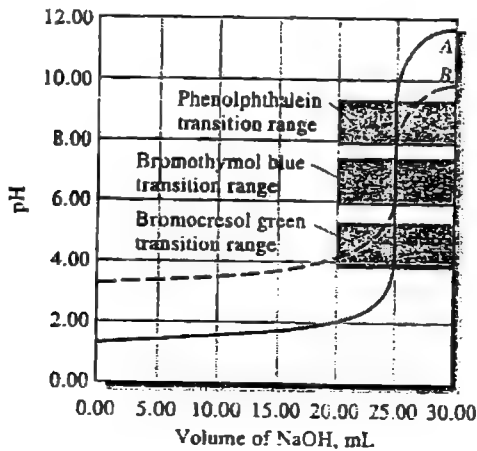
$$\Rightarrow n_{\text{NaOH}} > n_{\text{HCl}}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{OH}^-] &= \frac{n_{\text{NaOH}} - n_{\text{HCl}}}{V_{\text{Tot}}} \\ &= \frac{(2.51 \times 10^{-3}) - (2.5 \times 10^{-3})}{(50 + 25.1) \times 10^{-3}} = 133 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{POH} = -\log [\text{OH}^-] = 3.875$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{PH} &= 14 - \text{POH} \\ &= 14 - 3.875 = 10.12 \end{aligned}$$

والرسمه التالية توضح شكل المنحنى الناتج عن معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية.



معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

Titration for weak acid with strong base

سوف أرمز للحمض الضعيف بـ (HA) والقاعدة القوية ستكون هنا (NaOH).

at initial

(1) في البداية ($V_{NaOH}=zero$)

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times [HA]}$$

حفظ

Before equivalant point

(2) قبل نقطة التكافؤ

عندما تكون ($n_{NaOH} < n_{HA}$)

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_a (n_{HA} - n_{NaOH})}{n_{NaOH}}$$

At equivalant point

(3) عند نقطة التكافؤ

عندما تكون ($n_{NaOH} = N_{HA}$)

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b \times \frac{n_{NaOH}}{V_{Tol}}}$$

وننتذكر بأن

$$K_w = K_a \times K_b$$

ويجب أن تكون (PH < 7) هنا لأن تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة يعطي ملح قاعدي (Basic salt).

After equivalent point

٤) بعد نقطة التكافؤ

عندما تكون $n_{HA} < n_{NaOH}$

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{n_{NaOH} - n_{HA}}{V_{Tot}}$$

Example:

Generate a curve got the titration of 50.00 mL of 0.1000 M acetic acid with 0.1000 M sodium hydroxide.

اصنع منحنى المعايرة لمحلول حمض الأسيتيك ($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$) بحجم (50.0 ml) وتركيز (0.10 M) مع محلول (NaOH) بتركيز 0.10 M ؟

Solution:

(١) في البداية ($V_{NaOH} = \text{zero}$)

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times [HA]} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1} \\ = 1.32 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow PH = -\log(1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$$

(٢) قبل نقطة التكافؤ ($V_{\text{NaOH}} = 5 \text{ ml}$)

$$\Rightarrow n_{\text{HA}} = M \times V = 0.1 \times 50 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = M \times V = 0.1 \times 5 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{HA}} > n_{\text{NaOH}}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_a (n_{\text{HA}} - n_{\text{NaOH}})}{n_{\text{NaOH}}} \\ &= \frac{1.75 \times 10^{-3} (15 \times 10^{-3}) - (5 \times 10^{-4})}{5 \times 10^{-4}} = 1.575 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{PH} = 3.8$$

(٣) عند نقطة التكافؤ ($V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ ml}$)

$$n_{\text{HA}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol (ثابتة أثناء عملية المعايرة)}$$

$$n_{\text{NaOH}} = M \times V = 0.1 \times 50 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{HA}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Tot}}}}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.71 \times 10^{-10}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{5.71 \times 10^{-10} \times \frac{5 \times 10^{-3}}{(50 + 50) \times 10^{-3}}} = 5.34 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{P}_{\text{OH}} = 5.27$$

$$\Rightarrow \text{PH} = 14 - \text{P}_{\text{OH}} = 8.72 \quad (\text{نلاحظ أن الجواب أكبر من 7})$$

٤) بعد نقطة التكافؤ ($V_{\text{NaOH}} = 51 \text{ ml}$)

$$n_{\text{HA}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = M \times V = 0.1 \times 51 \times 10^{-3} = 5.1 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow n_{\text{NaOH}} > n_{\text{HA}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{n_{\text{NaOH}} - n_{\text{HA}}}{V_{\text{Tot}}} = \frac{(5.1 \times 10^{-3}) - (5 \times 10^{-3})}{(50 + 50) \times 10^{-3}} = 9.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

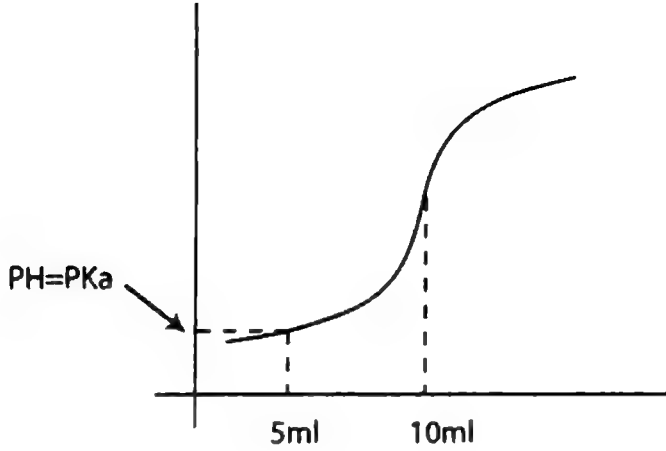
$$\Rightarrow \text{P}_{\text{OH}} = 3$$

$$\Rightarrow \text{P}_{\text{H}} = 11$$

نلاحظ عزيزي الطالب إزدياداً في قيمة (PH) أثناء المعايرة وأكبر ما يكون عند نقطة التكافؤ.

❖ من خلال منحنى المعايرة لأي حمض ضعيف (weak acid) نستطيع الحصول على قيمة (Ka) وذلك بأنه عند منتصف المسافة لنقطة التكافؤ

(at half titration point) تكون عندها $\text{PH} = \text{Pka}$



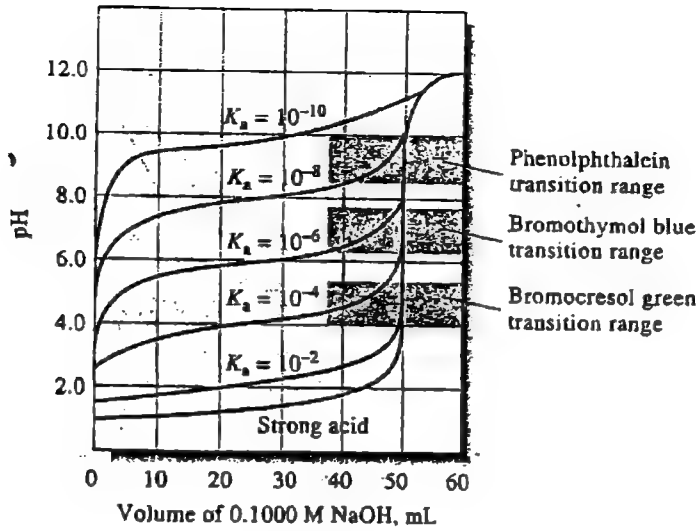
عوامل تؤثر على منحنى المعايرة

Factors affecting of titration curve

❖ تأثير التركيز *The effect of concentration*

كلما زاد تركيز الحمض الضعيف [HA] أو القاعدة القوية [NaOH] كلما زادت القفزة (Jump) عند نقطة التكافؤ وبذلك تصبح المعايرة أفضل وأكثر دقة.

$K_a \text{ of HA} \uparrow \Rightarrow \text{strength of HA} \uparrow \Rightarrow \text{Jump} \uparrow \Rightarrow \text{good titration}$



معايرة قاعدة ضعيفة مع حمض قوي

Titration for weak Base with strong acid

نستخدم نفس القوانين في معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية لكن بعكس هذه القوانين ((مثلاً بدل [NaOH] نضع [HCl] وبدل (HA) نضع (A⁻) وبدل Ka نضع Kb وبدل [H₃O⁺] نضع [OH⁻])) لتصبح كالتالي.

At initial

(١) في البداية ($V_{HCl} = \text{Zero}$)

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt{Kb \times [A^-]}$$

Before equivalent point

(٢) قبل نقطة التكافؤ

عندما يكون $n_{HCl} < n_{A^-}$

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{K_b (n_{A^-} - n_{HCl})}{n_{HCl}}$$

At equivalent point

(٣) عند نقطة التكافؤ

عندما تكون $n_{HCl} = n_{A^-}$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times \frac{n_{HCl}}{V_{Tot}}}$$

يجب ان تكون قيمة ($PH > 7$) هنا لتكون ملح حامضي (Acidic Salt).

after equivalent point

(٤) بعد نقطة التكافؤ

عندما تكون $n_{A^-} > n_{HCl}$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{n_{HCl} - n_{A^-}}{V_{Tot}}$$

وهذا السؤال يبين طريقة الحل بالتفصيل.

Example:

A 50.00 mL aliquot of 0.0500 M NaCN is titrated with 0.1000 M HCl. The reaction is:



محلول مائي من NaCN ($K_b = 1.61 \times 10^{-5}$) بتركيز (0.050 M) وحجم (50.00 ml) تم معايرتها مع محلول (HCl) بتركيز (0.100 M)؟

Solution:

(١) عند البداية ($V_{\text{HCl}} = 0$)

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b \times [\text{A}^-]} \\ &= \sqrt{1.61 \times 10^{-5} \times 0.05} = 8.97 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{POH} = 3.05$$

$$\Rightarrow \text{PH} = 14 - 3.05 = 10.95$$

(٢) قبل نقطة التكافؤ ($V_{\text{HCl}} = 10 \text{ ml}$)

$$\Rightarrow n_{\text{A}^-} = M \times V = 0.5 \times 50 \times 10^{-3} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCl}} = M \times V = 0.1 \times 10 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{A}^-} > n_{\text{HCl}}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_b \times (n_{A^-} - n_{\text{HCl}})}{n_{\text{HCl}}}$$

$$= \frac{1.61 \times 10^{-5} ((2.5 \times 10^{-3}) - (1 \times 10^{-3}))}{1 \times 10^{-3}} = 2.41 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{POH} = 4.62$$

$$\text{PH} = 9.38$$

(٣) عند نقطة التكافؤ (VHCl=25 ml)

$$n_{A^-} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (\text{ثابتة طوال فترة المعايرة})$$

$$n_{\text{HCl}} = M \times V = 0.1 \times 25 \times 10^{-3} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{A^-} = n_{\text{HCl}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{Tot}}}}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.61 \times 10^{-5}} = 6.21 \times 10^{-10}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{6.21 \times 10^{-10} \times \frac{2.5 \times 10^{-3}}{(50 + 25) \times 10^{-3}}} = 4.55 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{PH} = 5.34 \quad \text{أقل من ٧}$$

٤) بعد نقطة التكافؤ (VHCl=26 ml)

$$n_{A^-} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{HCl} = M \times V = 0.1 \times 26 \times 10^{-3} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{HCl} > n_{A^-}$$

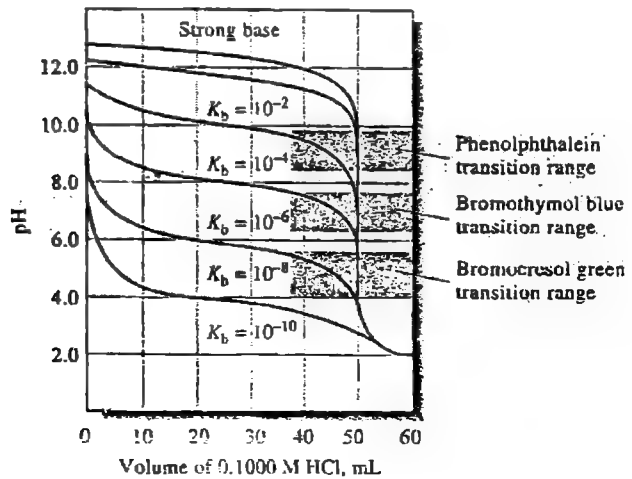
$$[H_3O^+] = \frac{n_{HCl} - n_{A^-}}{V_{Tot}} = \frac{(2.6 \times 10^{-3}) - (2.5 \times 10^{-3})}{(50 + 26) \times 10^{-3}} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow P_H = 2.88$$

نلاحظ تناقص في قيمة PH ويكون أكثر وضوحاً عند نقطة التكافؤ.

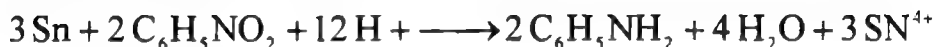
ملاحظة:

كلما زادت K_b للقاعدة الضعيفة زادت قوتها وبذلك تصبح القفزة (Jump) عند نقطة التكافؤ أكبر وبذلك معايرة أفضل وأكثر دقة.



أسئلة عامة على الوحدة

Nitrobenzene $C_6H_5NO_2$ (molar mass=123.11 g/mol), is quantitatively reduced to aniline $C_6H_5NH_2$ with metallic tin (atomic mass=118.7 amu)



A 0.507 g of impure nitrobenzene sample was treated with 1.044 g of tin. When the reaction was complete, the residual tin was found to weigh 0.338 g, calculate the percentage of nitrobenzene in the sample.

- a. 50.34% b. 64.78% c. 77.32%
d. 96.12% e. 17.57%

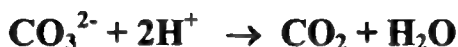
The correct answer is (d)

The color change of a chemical indicator requires an over titration of 0.03 ml. encircle the correct statement:

- a. the error is an indeterminate error.
b. The error is called a proportional error.
c. The percent relative error when the volume of the titrant is 50.0 ml is equal to 0.06%
d. The error is considered a gross error
e. All of the above

The correct answer is (c)

Calculation the mass of CO_2 (fw=44.00 g/mol) that is evolved from a 1.204-g sample that is 36.0% MgCO_3 (fw=84.00 g/mol) . CO_2 is evolved upon treatment of MgCO_3 with an acid.



- a. 1.021 g b. 0.677g c. 0.521g d. 0.352g e.
0.227g

The correct answer is (e)

Solution:

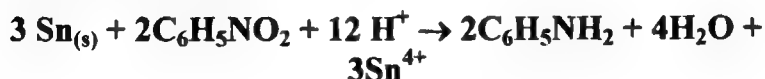
$$m_{\text{MgCO}_3} = \frac{36}{100} \times 1.204 = 0.4334 \text{ g}$$

$$\Rightarrow n_{\text{MgCO}_3} = \frac{m}{\text{Mw}} = \frac{0.4334}{84} = 5.16 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{MgCO}_3} = 5.16 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{CO}_2} = n \times \text{Mw} = 5.16 \times 10^{-3} \times 44 = 0.227 \text{ g}$$

Nitrobenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (fw= 123.11 g/mol) is quantitatively reduced to aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ with metallic tin (molar mass=118.710 g/mol)



A 0.5078 –g sample of impure nitrobenzene was treated with 1.044g of tin. When reaction was complete, the

residual tin was found to weigh 0.388 g. Calculate the percentage of nitrobenzene in the sample.

- a. 37.50% b. 50.8% c. 72.0% d. 96.12% e. 98.7%

The correct answer is (d)

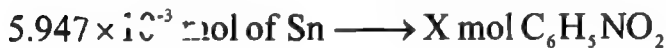
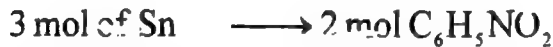
Solution:

$$m_{\text{Sn}} - m_{\text{Sn}} = m_{\text{Sn}}$$

الزائدة الكلية المتفاعلة

$$= 1.044 - 0.338 = 0.706 \text{ g}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Sn}} = \frac{m}{M_w} = \frac{0.706}{118.71} = 5.947 \times 10^{-3}$$



$$\Rightarrow n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 3.965 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

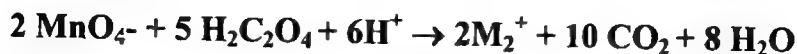
$$\Rightarrow M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = n \times M_w$$

$$= 3.965 \times 10^{-3} \times 123.11 = 0.488 \text{ g}$$

$$\% \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2}}{m_{\text{sample}}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.488}{0.5078} \times 100\% = 96.12\%$$

Titration of 50.00 ml of 0.05251 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ required 38.71 ml. of a potassium permanganate solution:



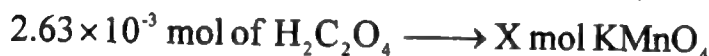
Calculate the molarity of KMnO_4 solution

- a. 0.02713 M b. 0.2829M c. 1.051 M
d. 0.5000M e. 0.3276 M

The correct answer is (a)

Solution:

$$\Rightarrow n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = M \times V = 0.05251 \times 50 \times 10^{-3} = 2.63 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



$$\Rightarrow n_{\text{KMnO}_4} = 1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{KMnO}_4] = \frac{n}{V} = \frac{1.05 \times 10^{-3}}{38.71 \times 10^{-3}} = 0.02713 \text{ M}$$

You are going to titrate 0.10 M pyridine ($\text{pK}_b = 9$) with 0.1 M HCl. Which of the following indicators is best to use?

- a) Creasol red, transition range pH 1 - 2.
- b) Methyl red, transition range pH 4.5 - 5.5.
- c) Methyl orange, transition range pH 3 - 4.
- d) Bromothymol blue, transition range pH 6 - 7.
- e) Phenolphthalein, transition range pH 8 - 9.5.

The correct answer is (c)

Solution:

نحسب PH عند نقطة التكافؤ لتحديد الكاشف المناسب.

بما أن كل من $[A^-]$ و $[HCl]$ لهم نفس التركيز:

⇐ يجب أن يكون لهم نفس الحجم.

⇐ الحجم عند هذه النقطة سيتضاعف.

⇐ $[A^-]$ عند نقطة التكافؤ سيتحول بشكل كلي إلى $[HA]$

$$[HA] = \frac{[A^-]}{2} = \frac{0.1}{2} = 0.05 \text{ M}$$

$$PK_b = 9$$

$$\Rightarrow pK_a = 14 - 9$$

$$\Rightarrow K_a = \text{anti log } -5 = 1 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times [HA]}$$

$$= \sqrt{1 \times 10^{-5} \times [0.05]} = 7.07 \times 10^{-4}$$

$$PH = 3.15$$

لذلك يجب أن نختار كاشف يكون 3.15 من ضمن مدى هذا الكاشف.

Calculate the pH that results from addition of 40.00 mL of 0.200 M NaOH in the titration of 50.00 mL of 0.100 M acetic acid ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

- a) 3.48 b) 12.52 c) 8.40 d) 9.67 e) 7.00

The correct answer is (b)

Solution:

❖ هذا السؤال يمثل معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية.

❖ لابد من حساب عدد مولات كل من (HA) و (NaOH) لتحديد موقعنا

في المعايرة.

$$n_{HA} = M \times V = 0.1 \times 50 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{NaOH} = M \times V = 0.2 \times 40 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{NaOH} > n_{HA}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{n_{NaOH} - n_{HA}}{V_{Tot}}$$

$$= \frac{(8 \times 10^{-3}) - (5 \times 10^{-3})}{(40 + 50) \times 10^{-3}} = 0.033 \text{ M}$$

$$P_{OH} = 1.477$$

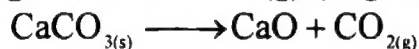
$$PH = 12.52$$

A rock sample was digested in acidic medium to determine its chloride (Cl⁻) content. Which indicator you choose for this titration:

- a) K₂CrO₄.
- b) Flourescein
- c) methylred
- d) Back-titration using Fajan's indicator.
- e) back-titration using Fe³⁺.

The correct answer is (e)

A sample of sandstone consists of silica, SiO₂ and Calcite CaCO₃ only. When sandstone is heated, calcium carbonate CaCO₃ (100gmol⁻¹) decomposes in CaO (56.0 gmol⁻¹) and CO₂(g) (44gmol⁻¹)



What is the percentage silica if 21,8 mg of the rock yields 4.01 mg carbon dioxide.

- a. 9.11 (%)
- b. 58.19 (%)
- c. 41.79 (%)
- d. 21.8 (%)
- e. 12.69 (%)

The correct answer is (b)

The phosphorus in a 0.3724 g sample was precipitated as the slightly soluble $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. this precipitate was filtered, washed, and then redissolved in acid. Treatment of the resulting solution with an excess Pb^{2+} resulted in the formation of 2.7346 g PbMoO_4 (367.14 mol^{-1}). Express the result as percent P_4O_{10} (284 gmol^{-1}).

- a. 1.63
- b. 34.62
- c. 16.34
- d. 11.83
- e. 4.407

The correct answer is (d)

Exactly 35.0 ml of a 0.2340 M solution of Na_2PO_4 (419 g/mol) were mixed with 60.0 ml of 0.5151 M AgNO_3
Encircle the correct answer

- a. the mass of solid Ag_3PO_4 formed is 4.323 g
- b. the analytical concentration of AgNO_3 reagent is 0.07 M
- c. the two reactants were consumed completely
- d. none of the above statements were correct.

The correct answer is (b)

للنواصل مع المؤلف
0795306216

الخاتمة

بعد مروركم في هذا الفصل الصعب وتَعَقُّيدات الكيمياء التحليلية من أرقام ومعادلات، أرجو أن تكون الغاية قد تحققت والنفوس اطمئنت وتحولت فيه الكيمياء التحليلية من إمتحان صعب إلى عتبة نتقلنا إلى مواد أخرى.

والحمد لله رب العالمين

الأستاذ عمر جبر حلوة.

المراجع:

❖ **Analatypical Chemistry Skooj**